





Détermination de la densité optimale pour la séparation des fractions organiques et minérales des sédiments lacustres nordiques dans la perspective d'étudier les phases cumulatives des métaux

Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de maître en Ressources Renouvelables (3018)

Par Mélanie Aubin  
B. Sc. Es sciences

Québec, Canada

© Mélanie Aubin, 2018

## RÉSUMÉ

Une revue de la littérature portant sur les sédiments lacustres a permis de mettre en évidence les nombreux aspects qui interviennent dans le processus de cumulation des métaux soit les facteurs physiques, chimiques et biologiques qui interagissent ainsi que les différentes phases cumulatives présentes dans les sédiments lacustres. Tous ces éléments qui entrent en ligne de compte dans la circulation des métaux à l'interface des compartiments eau-sédiment complexifient la capacité de retracer les sources des métaux. Par ailleurs, il existe très peu d'information sur les processus de mise en place des métaux dans les sédiments lacustres. Pour ces raisons, il serait opportun de valider l'utilisation des méthodes non destructives sur les échantillons de sédiments lacustres. La séparation par flottation couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) apparaît comme l'approche la plus appropriée pour analyser ces processus.

La densité optimale permettant d'effectuer la séparation par flottation des fractions organiques et minérales des sédiments lacustres demeure inconnue. Afin de déterminer la densité optimale de séparation des fractions minérales et organiques, un échantillon composite formé de sédiments lacustres boréaux (~1500 lacs) a été séparé par flottation dans une liqueur dense ajustée à quatre densités différentes (1,6 ; 1,8 ; 2,2 ; et 2,4 g\*cm<sup>-3</sup>). Par la suite, les fractions légères et lourdes ont été analysées à l'aide de la MEB. Les groupes de particules identifiés dans l'échantillon composite étaient les particules organiques, les diatomées, les particules minérales et les particules non identifiées. La superficie de recouvrement de chaque groupe de particules était ensuite mesurée quantitativement à l'aide du logiciel ImageJ. Les résultats ont montré qu'à une densité de 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>, une très faible proportion de particules organiques se retrouvait dans la fraction lourde. De plus, la proportion de particules minérales dans la fraction légère augmentait significativement à des densités supérieures à 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>. Dans une optique d'exploration minérale où les phases cumulatives associées aux particules minérales sont priorisées, nos résultats ont permis d'identifier une densité optimale de 1,8g cm<sup>-3</sup> pour la séparation de sédiments de lacustres nordiques. Cette nouvelle approche, couplant la séparation par flottation et l'analyse à la MEB, est une première dans le domaine de l'exploration minérale.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	viii
REMERCIEMENTS.....	ix
AVANT-PROPOS.....	x
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	9
1    Objectif principal de la recherche.....	9
2    Problématiques.....	9
2.1    Sédiments lacustres en exploration minérale.....	9
2.2    Sédiments lacustres et sciences de l'environnement.....	10
2.3    Les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres.....	11
2.4    Les méthodes permettant d'analyser les phases cumulatives.....	12
3    Objectif et hypothèse spécifiques.....	13
CHAPITRE 1.....	15
REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	15
LES SÉDIMENTS LACUSTRES ET LES MÉTHODES ANALYTIQUES S'Y RATTACHANT.....	15
1    Les sédiments lacustres.....	15
1.1    Historique des sédiments lacustres en exploration minérale.....	15
1.2    Survol sur la formation des sédiments lacustres.....	16
1.3    Les phases cumulatives des sédiments lacustres.....	16
1.3.1    La matière organique.....	17
1.3.2    Oxydes de fer et de manganèse amorphes et cristallins.....	18
1.3.3    Les sulfures organiques insolubles.....	19
1.3.4    Phases résiduelles.....	19
1.4    Les métaux dans les sédiments lacustres.....	20
2    Les facteurs influençant les métaux dans les sédiments lacustres.....	21
2.1    Facteurs physiques.....	22
2.2    Facteurs chimiques.....	23
2.3    Facteurs biologiques.....	24

2.3.1	Les diatomées .....	25
2.3.2	Les mollusques et les oligochètes .....	26
2.3.3	Les bactéries .....	26
2.4	Interactions entre les facteurs.....	27
2.4.1	Interactions entre les facteurs à l'interface eau-sédiments.....	28
3	Séparation par flottation .....	30
3.1	Contexte historique de la méthode.....	30
3.2	Généralités sur la méthode.....	30
3.3	Densités utilisées dans les méthodes de séparation .....	31
3.4	Les liqueurs denses .....	32
4	La microscopie électronique à balayage .....	35
4.1	Historique de la microscopie électronique à balayage.....	35
4.2	Fonctionnement général de la MEB.....	36
5	Conclusion de la revue de littérature.....	37
CHAPITRE 2 .....		39
DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ OPTIMALE POUR LA SÉPARATION DES FRACTIONS ORGANIQUES ET MINÉRALES DES SÉDIMENTS LACUSTRES NORDIQUES.....		39
1	Résumé .....	39
2	Introduction .....	41
2.1	L'exploration minérale à l'aide des sédiments de lacs boréaux.....	41
2.2	Problématiques liées à l'analyse de sédiments lacustres .....	42
2.3	La microscopie électronique à balayage combinée à la séparation par flottation comme solution .....	44
2.4	Séparation par flottation.....	47
2.5	Objectifs .....	48
3	Matériel et méthodes .....	49
3.1	Échantillonnage et traitement des échantillons.....	49
3.2	Séparation par flottation.....	51
3.3	Analyses avec la MEB .....	52
3.4	Traitements des images.....	53
3.5	Quantification des fractions identifiées.....	55
4	Analyses statistiques des résultats.....	57

5	Résultats et discussions .....	59
5.1	Proportion des particules organiques .....	59
5.2	Proportion des particules de diatomées.....	62
5.3	Proportion de particules minérales.....	64
5.4	Proportion de particules non identifiables .....	65
5.5	Densité optimale .....	66
6	Conclusion.....	68
7	Remerciements .....	70
	CONCLUSION GÉNÉRALE .....	72
	LISTE DES RÉFÉRENCES .....	76
	ANNEXE 1.....	84
	Proportion de particules – données et résultats bruts .....	84
	ANNEXE 2.....	86
	Fractions légères : CODE R et résultats bruts des ANOVAS .....	86
	Fractions lourdes : CODE R et résultats bruts des ANOVAS .....	100

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Caractéristiques des réactions survenant sur les principaux éléments chimiques présents dans les phases cumulatives des métaux à l'interface eau-sédiments lacustres. Les informations sont résumées de l'ouvrage de Santschi <i>et al.</i> (1990). .....	29
Tableau 1.2. Liste des liqueurs denses utilisées pour la séparation par flottation.....	34
Tableau 2.1. Analyse de la variance (ANOVA) pour les quatre groupes de particules issues des fractions légères et lourdes. ....	62
Tableau A.1. Résumé des tests de normalité sur les données brutes et transformées pour les variables des fractions légères. ....	86
Tableau A.2. Fractions légères, particules organiques : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet. ....	87
Tableau A.3. Fractions légères, particules de diatomées : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet. ....	90
Tableau A.4. Fractions légères, particules minérales : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet. ....	93
Tableau A.5. Fractions légères, particules non identifiable : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.....	97
Tableau A.6. Résumé des tests de normalité sur les données brutes et transformées pour les variables des fractions lourdes.....	100
Tableau A.7. Fractions lourdes, particules organiques : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet. ....	101
Tableau A.8. Fractions lourdes, particules de diatomées : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet. ....	106
Tableau A.9. Fractions lourdes, particules minérales : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet. ....	109
Tableau A.10. Fractions lourdes, particules non identifiables: Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.....	113

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. a) Image BSE d'une fraction minérale obtenue à la MEB et b) cartographie X de la silice en jaune du même échantillon. ....	46
Figure 2.2. Localisation des sites d'échantillonnage recueillis au Nord du Québec, Canada, ayant servi à élaborer l'échantillon composite. Zones de végétation et domaines bioclimatiques du Québec, carte modifiée de DIF et Saucier (2001). 50	50
Figure 2. 3. Étapes de la séparation par flottation par la densité.....	52
Figure 2.4. Exemple de particules des groupes retrouvées sur les images en électrons rétrodiffusés : a) organiques, b) diatomées et c) minérales.....	53
Figure 2.5. a) diatomées observées sur image électronique en électrons rétrodiffusés ; b) diatomées observées à l'aide de la cartographie X de distribution du silicium. ....	54
Figure 2.6. ) Proportions de PO, B) PD, C) PM et D) non identifiables des fractions légères en fonction de la densité. Les barres d'erreur représentent l'écart type des proportions par rapport à la moyenne. Les lettres indiquent une différence significative (HSD de <i>Tukey</i> ) entre les moyennes.....	60
Figure 2.7. A) Proportions de PO, B) PD, C) PM et D) non identifiables des fractions lourdes en fonction de la densité. Les barres d'erreur représentent l'écart type des proportions par rapport à la moyenne. Les lettres indiquent une différence significative (HSD de <i>Tukey</i> ) entre les moyennes.....	61
Figure 2.8. Vue détaillée de la structure poreuse de diatomées, image en électrons rétrodiffusés.....	64
Figure 2.9. Ces silhouettes fantomatiques sont des vestiges de micro algues, les diatomées. Le spécimen en bleu, de type <i>Pleurosigma</i> sp., est rarement observé en entier dans les échantillons de sédiments provenant des lacs du Nord québécois. D'une remarquable symétrie, cette microstructure est en fait le squelette externe de l'organisme composé de silice. Les diatomées sont présentes dans presque tous les milieux aquatiques et se retrouvent donc systématiquement dans les analyses sédimentaires. Pour réaliser cet examen, une fois séchés et tamisés, les sédiments sont saupoudrés sur un ruban adhésif de carbone afin d'être scrutés au microscope électronique. L'analyse permet, entre autres, d'étudier la répartition des métaux dans les sédiments de lacs. Largeur de la diatomée principale : 186 micromètres. Microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés.....	71



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Terme	Abréviation
Analyse de variance	ANOVA
Association Canadienne francophone pour le savoir	ACFAS
Association Québécoise de spécialistes en sciences du sol	AQSSS
Électrons rétrodiffusés	BSE
Cadnium	Cd
Capacité d'échange cationique	CEC
Carbone organique total	COT
Direction des inventaires forestiers	DIF
International Union of Soil Sciences	IUSS
Joint Photographic Experts Group	jpeg
Matière organique	MO
Microscopie électronique à balayage	MEB
Particules de diatomées	PD
Particules minérales	PM
Particules non identifiées	PNI
Particules organiques	PO
Spectromètre à dispersion des énergies	EDS
Société Canadienne de la science du sol	SCSS

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de l'Université du Québec à Chicoutimi le professeur M. Maxime Paré. Il est un directeur très présent qui a su me guider avec brio vers la réussite de ce projet. La portion "exploration minérale" n'était pas liée directement à son champ d'expertise, mais il a su s'y adapter aisément. Quand je l'ai approché pour diriger ce projet, il n'a pas hésité et a accepté en spécifiant que tous les types de boues pouvaient l'intéresser! Je remercie ma co-directrice, la professeure M<sup>me</sup> Diane Saint-Laurent de l'Université à Trois-Rivières d'avoir accepté également de m'aider dans ce projet.

Je veux remercier IOS Services Géoscientifiques inc. et plus particulièrement M. Réjean Girard qui a fait naître les bases de ce projet. Cela m'a permis d'explorer un domaine peu connu que sont les sédiments lacustres en exploration minérale. Grâce à ce projet, j'ai également eu la chance d'opérer un microscope électronique à balayage qui est très rarement accessible dans le domaine. Je remercie M<sup>me</sup> Valérie Lecomte de chez IOS qui a su me guider dans l'opération du MEB et toutes ses subtilités.

Un gros merci à Mitac et IOS Services Géoscientifiques inc. qui ont financé ce projet sans quoi cette étude n'aurait pas pu voir le jour. Merci au laboratoire Lab Ma Terre et M. Dany Savard qui m'ont permis d'utiliser leurs installations pour réaliser les manipulations de séparation par flottation.

Je veux également remercier ma collègue Josée-Ann Lévesque que j'ai côtoyée durant le projet et avec qui j'ai pu échanger les hauts et les bas rencontrés aux différentes étapes du projet de maîtrise. Je remercie Catherine Tremblay, voisine de bureau hors pair très assidue avec qui nous avons discuté souvent de nos petits obstacles quotidiens!

Je remercie finalement le département des sciences fondamentales, qui m'a accueillie dans la réalisation de ce projet que ce soit par le biais de l'enseignement, de l'octroi d'un bureau très utile et via la possibilité d'utiliser leurs laboratoires.

## **AVANT-PROPOS**

Le présent projet de recherche a été financé par IOS Services Géoscientifiques inc. avec la collaboration de Mitac Accélération. Trois objectifs étaient fixés pour ce projet : 1) investiguer la faisabilité d'utiliser la séparation par flottation couplée à la MEB qui sont des méthodes non destructives afin de déterminer la densité optimale à utiliser lors de séparation par flottation afin de séparer les particules organiques (PO), les particules minérales (PM) et les diatomées (D) ; 2) identifier et quantifier les métaux (As, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, U et Zn) associés à chacune des phases cumulatives dans des sédiments lacustres ; et 3) vérifier si les métaux associés à chacune des phases cumulatives sont les mêmes entre les sédiments provenant de lacs situés dans la sous-zone de la taïga et dans la sous-zone de la toundra forestière. Toutefois il a été compris à mi-parcours du projet que les objectifs complets ne pourraient pas être atteints. Une méthode a dû être développée afin de réaliser l'objectif 1 puisque l'utilisation du microscope électronique à balayage pour ce type de recherche est novatrice dans le domaine. Le temps d'analyse et de traitements des échantillons se sont avérés supérieurs à ceux évalués avant le projet. C'est pourquoi seulement les résultats du premier objectif général sont présentés dans le chapitre deux sous forme d'article scientifique. L'article a été écrit dans le but d'être soumis à la publication. Les deux derniers objectifs ont été entamés, mais le temps a manqué pour traiter toutes les images obtenues avec la microscopie électronique à balayage. Ainsi, seules les données sur la séparation par densité des sédiments lacustres ont été traitées aux fins de ce mémoire.

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **1 OBJECTIF PRINCIPAL DE LA RECHERCHE**

La collecte de sédiments lacustres est utilisée en exploration minérale afin d'évaluer la concentration de métaux (As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, U et Zn). Connaître les phases cumulatives (sites de fixation) préférentielles sur lesquelles les métaux peuvent s'accumuler dans les sédiments lacustres permet de 1) comprendre l'origine des métaux et 2) d'estimer où les métaux iront se fixer dans les sédiments lacustres lors de rejets dans l'environnement. Les méthodes d'analyses qui permettent d'étudier les phases cumulatives sont principalement les méthodes d'extractions séquentielles. Les extractions séquentielles détruisent le contexte chimique dans lequel se retrouvent les métaux. Toutefois, certains instruments et des méthodes alternatives potentielles ont été améliorés ces dernières années et pourraient permettre de réaliser des observations plus directes et moins destructives sur les sédiments lacustres et les métaux qu'ils contiennent. Le présent projet consiste à tester une méthode utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres.

## **2 PROBLÉMATIQUES**

### **2.1 Sédiments lacustres en exploration minérale**

L'évaluation du potentiel minéral des grands territoires boréaux difficiles d'accès a été rendue possible grâce aux techniques d'exploration géochimique évaluant la concentration de métaux présents dans les sédiments lacustres (Brummer

*et al.* 1987). Les processus de cumulation (ou de fixation) des métaux qui mènent à des teneurs supérieures à la moyenne du territoire sont très peu connus. De nombreuses hypothèses peuvent être formulées lors de l'interprétation des levées de sédiments lacustres mais malheureusement la géochimie d'exploration ne dispose actuellement d'aucun moyen de tester ces hypothèses. Les effets des processus de fixation des métaux et de l'hétérogénéité du milieu récepteur sont notamment négligés lors de l'interprétation des résultats (Turcotte 2012). L'influence de la concentration en matière organique (MO) sur les processus de fixation des métaux est également négligée (Peng *et al.* 2009; Fisher-Power *et al.* 2016). Retracer l'origine au sein d'un bassin versant d'une concentration en métaux supérieure à la moyenne générale devient ainsi difficile.

## **2.2 Sédiments lacustres et sciences de l'environnement**

La pollution des lacs et rivières par les métaux est devenue préoccupante à travers le monde entier (Peng *et al.* 2009). Afin de pouvoir remédier aux contaminations anthropiques des sédiments lacustres par les métaux, la distribution des métaux au sein des bassins lacustres a été étudiée (Forstner et Wittmann 1981; Carignan et Nriagu 1985; Gobeil *et al.* 1999; Farsad *et al.* 2011). Toutefois, la contamination en métaux liée aux manipulations et à l'échantillonnage doit être prise en considération lors de l'interprétation des résultats (Forstner et Wittmann 1981). Les sédiments lacustres agissent comme des réservoirs en métaux puisqu'ils contiennent très souvent des concentrations supérieures à celle de l'eau du lac qui recouvre les sédiments (Horowitz 1991). De plus, l'étude des sédiments lacustres permet de déterminer le potentiel de transport des métaux dans l'eau puisque les sédiments

lacustres sont une source majeure de matière en suspension dans la colonne d'eau (Horowitz 1991). Les analyses chimiques des sédiments lacustres peuvent apporter des informations géochimiques régionales fondamentales et utilisables dans l'identification des effets environnementaux potentiels dus aux sources ponctuelles ou non ponctuelles de contaminations (Horowitz 1991). Les réactions chimiques des métaux dans l'eau est fonction de la composition des sédiments et de la chimie de l'eau (Adekola *et al.* 2010). Ainsi, lorsque des changements environnementaux ou physico-chimiques surviennent dans un lac, certains métaux nuisibles pour l'environnement accumulés dans les sédiments lacustres peuvent se retrouver dissous dans la colonne d'eau et être remis en circulation dans la chaîne alimentaire (Horowitz 1991; Peng *et al.* 2009; Adekola *et al.* 2010; Lepane *et al.* 2010; Yuan *et al.* 2015).

### **2.3 Les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres**

Il a été démontré que les métaux se partitionnent au sein de différentes phases cumulatives dans les sédiments lacustres (El Bilali *et al.* 2002). D'ailleurs, il est important de connaître les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres afin d'estimer leur toxicité et leur biodisponibilité (Lepane *et al.* 2010). Il existe cinq phases cumulatives contenues dans les sédiments lacustres susceptibles de cumuler les métaux : 1) la MO, 2) le Fe amorphe et les oxydes de Mn, 3) les oxydes de Fe cristalline, 4) les sulfures organiques insolubles et 5) les silicates résiduels (Hoffman et Fletcher 1981; El Bilali *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2014; Yuan *et al.* 2015). El Bilali *et al.* (2002) ont également démontré qu'il y a des associations préférentielles entre certains métaux et les cinq phases cumulatives des sédiments

lacustres. Selon nos observations, à l'échelle d'un grossissement d'environ 300 X à la MEB par exemple, les phases cumulatives sont divisées en quatre grandes catégories observables : les particules organiques (PO), les particules minérales (PM), les diatomées (PD) et les particules non identifiables (PNI) des sédiments lacustres.

## **2.4 Les méthodes permettant d'analyser les phases cumulatives**

Il existe diverses méthodes permettant d'étudier les phases cumulatives des métaux pour les sols et les sédiments lacustres et celles-ci sont classées selon deux catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques (Cornu 2000). Les méthodes physiques permettent d'aborder le partitionnement d'éléments chimiques directement à partir de moyens analytiques non destructifs telles que la ségrégation par le tamisage, la séparation par flottation (Cornu 2000) et la microscopie électronique à balayages (MEB). Les méthodes sont dites non destructives, car la phase cumulative adsorbant l'élément étudié n'est pas modifiée. Les méthodes chimiques font quant à elles sortir de son contexte structural l'élément chimique étudié par attaques chimiques. Ainsi, l'analyse de l'élément est indirecte puisqu'elle est réalisée dans une solution extractive (Cornu 2000). Actuellement, les extractions séquentielles sont les méthodes chimiques les plus couramment utilisées (Horowitz 1991; Cornu 2000) dans le contexte d'étude de spéciation des métaux dans les sédiments lacustres et dans les sols. Toutefois, l'application de l'extraction séquentielle sur le matériel naturel est plus délicate, puisque les sédiments ont généralement des teneurs en métaux avoisinant les limites de détection analytiques (Cornu 2000). Les principes entre l'utilisation de l'extraction séquentielle dans des sédiments lacustres contaminés ou naturels sont les mêmes. L'identification des

métaux associés à chacune des phases cumulatives à l'aide de méthodes analytiques non destructives, contrairement aux extractions séquentielles actuellement utilisées, pourrait permettre de mieux comprendre et de prédire la dynamique de dispersion et de transformation biogéochimique des métaux dans les sédiments lacustres. En ce sens, Turcotte (2012) a démontré dans son mémoire que l'extraction séquentielle fonctionne moins efficacement avec : 1) les fractions échangeables, 2) les carbonates et 3) l'oxyde de Fe et de manganèse. L'extraction séquentielle, bien qu'étant une méthode simple de mise en œuvre et riche en enseignement (Cornu 2000), demeure une méthode qui n'est pas aussi sélective dans la réalité (Horowitz 1991; Shannon et White 1991; Filgueiras *et al.* 2002a). Certaines mises en solutions mènent à la formation de complexes secondaires et les mises en solutions ne ciblent pas toujours les bons éléments chimiques (Shannon et White 1991; Cornu 2000). C'est pourquoi il existe un besoin autant en géochimie d'exploration qu'en sciences environnementales de valider des méthodes complémentaires permettant d'étudier les sédiments lacustres.

### **3 OBJECTIF ET HYPOTHÈSE SPÉCIFIQUES**

Dans l'optique générale de combler un manque de connaissances en géochimie d'exploration et en sciences environnementales au sujet des sédiments lacustres, l'objectif de cette étude est de : 1) Investiguer la faisabilité d'utiliser la séparation par flottation couplée à la MEB qui sont des méthodes non destructives afin de déterminer la densité optimale à utiliser lors de séparation par flottation dans le but de séparer les PO, les PM et les PD.



Étant donné que les PM primaires retrouvées dans la nature ont en moyenne une densité de  $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Golchin *et al.* 1994) et que la densité moyenne des PO est égale ou inférieure à  $2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Golchin *et al.* 1994), l'hypothèse émise pour l'objectif 1 est que l'augmentation de la densité de la liqueur dense fera diminuer la proportion de PO dans les fractions lourdes et augmenter la proportion de PM dans les fractions légères. De nombreuses études réalisées à l'aide des méthodes d'extractions séquentielles ont démontré que des métaux vont se trouver liés spécifiquement à différentes phases cumulatives des sédiments lacustres (Hoffman et Fletcher 1981; Horowitz 1991; Saeki *et al.* 1993; Mat *et al.* 1994; Muller *et al.* 2002).

**CHAPITRE 1**  
**REVUE DE LA LITTÉRATURE**  
**LES SÉDIMENTS LACUSTRES ET LES MÉTHODES ANALYTIQUES S'Y**  
**RATTACHANT**

**1 LES SÉDIMENTS LACUSTRES**

**1.1 Historique des sédiments lacustres en exploration minérale**

La collecte de sédiments lacustres a pour objectif d'identifier le potentiel de gisements minéraux encore méconnus qui pourraient devenir une ressource minérale exploitable (Painter *et al.* 1994). La première étude réalisée au Canada sur les métaux contenus dans les sédiments lacustres a eu lieu en 1955 (Brummer *et al.* 1987). Notamment, les recherches de M. Schmidt ont permis de conclure, entre autres, que les métaux sont distribués dans les trente premiers centimètres des sédiments lacustres et que les anomalies peuvent provenir d'une minéralisation sous-jacente (Schmidt 1956). Une anomalie en métaux se définit comme la concentration d'un métal en quantité supérieure au modèle régional, communément nommée le bruit de fond (Hawkes et Webb 1962; Reimann et Garrett 2005). Ce n'est que dans les années 1970 que la collecte des sédiments lacustres est devenue une méthode courante en exploration minérale au Canada (Brummer *et al.* 1987) malgré le fait que les résultats de Schmidt (1956) étaient déjà parus en 1956. Au Québec, la collecte de sédiments lacustres fait désormais partie des techniques de détection des anomalies en métaux à l'échelle régionale. Les résultats d'analyses pour des levées de sédiments lacustres s'avèrent efficaces pour effectuer la cartographie de répartition des métaux, et ce, à des coûts relativement raisonnables (Rogers *et al.* 1990).

## **1.2 Survol sur la formation des sédiments lacustres**

Le rythme moyen de formation des sédiments lacustres est de quelques millimètres à quelques centimètres par année (Santschi *et al.* 1990). La compréhension des processus liés à la formation des sédiments aide à retracer l'origine des métaux présents en concentration supérieure à la moyenne environnante. Les sédiments lacustres se forment par l'accumulation de matériel allochtone et autochtone (Meyers et Lallier-Vergés 1999; Selley 2000). Les PO et PM allochtone sont transportées par ruissellement, entraînant des métaux qui sont originaires des sols de surface et de la roche mère du bassin versant. Les particules autochtones proviennent quant à elles des organismes vivants présents dans les lacs, notamment les détritiques de plantes et d'animaux en décomposition. La couleur des sédiments lacustres est influencée par la proportion en MO qui s'y retrouve. Plus spécifiquement, les sédiments lacustres contenant plus de 50 % de MO auront une teinte brunâtre et les sédiments lacustres ayant une faible proportion de MO varieront de gris-vert à noir (Hade 2002). Lorsque les particules et les métaux arrivent au fond du lac, l'aspect physique des particules, la chimie du lac ainsi que l'activité microbienne jouent un rôle très important dans la sédimentation des métaux et des particules (Hade 2002).

## **1.3 Les phases cumulatives des sédiments lacustres**

Tel que mentionné précédemment, il existe cinq phases cumulatives susceptibles de fixer les métaux qui composent les sédiments lacustres : 1) la MO, 2) le fer amorphe et les oxydes de manganèse, 3) les oxydes de fer cristalline, 4) les sulfures organiques insolubles et 5) les silicates résiduels (Tessier *et al.* 1979;

Hoffman et Fletcher 1981; El Bilali *et al.* 2002; Peng *et al.* 2009; Yuan *et al.* 2015). Les métaux ont une affinité différente avec les phases cumulatives selon leur type et également selon leur concentration dans le milieu. La section suivante présente une brève description des cinq phases cumulatives et de leurs interactions avec certains métaux.

### **1.3.1 La matière organique**

Le contenu en MO ainsi que le pH et le potentiel d'oxydoréduction font partie des éléments qui influencent le plus la distribution des métaux dans les sédiments lacustres (Peng *et al.* 2009). La mobilité des métaux est en effet influencée par la solubilité des PO. De plus, il existe des interactions entre la MO et les métaux dans l'eau puisqu'ils forment des complexes organométalliques ainsi que des chélates (El Bilali *et al.* 2002; Peng *et al.* 2009). Les chélates sont des composés contenant un liant typiquement organique lié à un atome métallique central à deux endroits ou plus (El Bilali *et al.* 2002). La MO en milieu aquatique est polaire et elle est formée d'acides organiques dérivés de l'humus des sols allochtones et des plantes aquatiques autochtones. De plus, le tiers ou la moitié de la MO dans les sédiments lacustres est composé de carbone organique dissous dans l'eau (Thurman et Malcolm 1981). L'influence de la MO dans le cycle géochimique des métaux dans les sédiments lacustres a été l'objet de plusieurs travaux que ce soit en géologie ou en géochimie (Nissenbaum et Swaine 1976; Thomson *et al.* 1984; Rasmussen *et al.* 1998; Censi *et al.* 2010; Fisher-Power *et al.* 2016). En effet, il existe une corrélation positive entre le contenu en MO et la concentration en métaux dans les sédiments lacustres (Förstner 1982). L'influence de la MO sur les métaux provient de leurs caractéristiques

physiques et chimiques : une grande surface de contact, une grande surface de charge négative et une excellente capacité à capter mécaniquement les métaux (Horowitz 1991). La MO aurait une influence supérieure sur la cumulation du cuivre et des carbonates (Filipek et Owen 1979).

### **1.3.2 Oxydes de fer et de manganèse amorphes et cristallins**

La capacité d'adsorption des métaux par les oxydes de Fe et de Mn est très élevée si elle est comparée à celle d'autres oxydes (El Bilali *et al.* 2002). Les oxydes de Fe et de Mn influencent également le cycle de cumulation des métaux dans les sédiments, car ils vont former un précipité insoluble lorsqu'ils sont en présence d'oxygène. Ce précipité peut se dissoudre en condition anaérobie (El Bilali *et al.* 2002). Lorsque les oxydes de Fe et Mn précipitent à proximité de l'interface eau-sédiment, une barrière physique peut être créée, empêchant ainsi la mobilité des métaux (Zhang *et al.* 2014). L'oxyde de Fe et l'oxyde de Mn sont des composés amorphes. Le matériel amorphe a un impact sur la densité, la stabilité des agrégats, la rétention d'eau et la plasticité (Lal 2006). Les particules d'oxyde de Fe et de Mn ont une fine taille et une grande surface de charge qui leur confèrent de nombreux sites disponibles aux interactions chimiques (Lal 2006), ce qui favorise la cumulation des métaux. Selon une étude réalisée en 1987, l'importance opérationnelle des oxydes de Mn aurait possiblement été surestimée étant donné que les extractions séquentielles utilisées mettaient en solution les oxydes de Fe de façon simultanée (Horowitz et Elrick 1987).

### **1.3.3 Les sulfures organiques insolubles**

Les sulfures métalliques organiques insolubles jouent un rôle dans la solubilité des métaux (Sharma 2007). La formation de ces sulfures métalliques provient de la réduction du  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  lors de la décomposition de la MO par les bactéries en condition anaérobie (Zhang *et al.* 2014). Selon la disponibilité des métaux, différents sulfures peuvent être formés lors de cette réaction :  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ , etc (El Bilali *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2014). Zhang *et al.* (2014) affirment que les sulfures organiques insolubles sont une variable non significative dans la variation de la cumulation des métaux en présence d'oxygène dans le milieu.

### **1.3.4 Phases résiduelles**

La dernière phase cumulative des sédiments lacustres comprend la phase résiduelle composée des silicates et des minéraux résistants. Ce sont généralement les quartz et les argiles minérales fines qui dominent comme les silicates dans les sédiments lacustres (Leopold et Langbein 1962). Les squelettes de diatomées font également partie de cette section étant donné leur forte proportion dans les sédiments lacustres ; ils sont composés de squelettes de silicium (Chizhikova *et al.* 2013). La phase de la silice est composée également d'argiles minérales. Les grains d'argiles minérales sont fins et ils ont une grande surface et une capacité d'échange cationique (CEC) de modérée à grande. La grande surface de charges négatives est contrôlée par trois éléments : 1) les liens chimiques brisés en bordure des grains de minéraux, 2) la substitution entre  $\text{Al}^{+3}$  par  $\text{Si}^{+4}$  menant à un manque de balance des charges négatives et 3) la présence de structures ioniques en treillis extensibles (Horowitz 1991). Une étude réalisée sur des sédiments de rivières a suggéré que les argiles minérales jouent

parfois un rôle significatif pour la fixation des métaux par adsorption (Forstner et Wittmann 1981).

#### **1.4 Les métaux dans les sédiments lacustres**

Les métaux ciblés par le projet sont l'arsenic (As), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'uranium (U) et le zinc (Zn). Ces métaux ont une grande importance dans le domaine des sciences de l'environnement ainsi qu'en exploration minière. Des mécanismes physiques, chimiques et biologiques régissent la mobilité des métaux dans les milieux aquatiques (Horowitz 1991). À titre d'exemple, des oxydes cumulant des métaux peuvent faire migrer ces métaux de l'eau de surface vers les sédiments lacustres (Murray 1975). Par la suite, les métaux se lient à une des phases cumulatives des sédiments lacustres. Selon une étude d'El Bilali et al (2002), le Hg, le Pb, le Cd, le Cu et le Zn ont une affinité pour la fraction du matériel organique alors que le Cr, l'Al, le Fe et le Mn se retrouvent plutôt dans la fraction minérale silicatée. Les résultats obtenus par Hoffman et Fletcher (1981) ont démontré que dans un lac dont les sédiments contiennent peu de MO, le Fe amorphe est la fraction qui accumule le plus le Cu alors que le MO se retrouve surtout avec la fraction du fer cristallin. Dans cette même étude, les auteurs ont conclu que pour un lac dont les sédiments contiennent principalement de la MO, la fraction du matériel organique est le lieu de cumulation des métaux en concentration anormale (Hoffman et Fletcher 1981). Dans le cadre d'une étude sur les sédiments de rivières, Yuan *et al.* (2015) ont conclu que les métaux se retrouvaient principalement cumulés avec la MO. Les différentes informations sur les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres et

les sols permettent de constater qu'il serait important d'investiguer les affinités chimiques entre certains des métaux avec les phases cumulatives (El Bilali *et al.* 2002). Ces données permettraient une meilleure interprétation de la distribution des anomalies lors des campagnes d'exploration minérale. En effectuant la comparaison de la distribution des métaux dans les sédiments de deux lacs distincts, Hoffman et Fletcher (1981) ont déterminé que la distribution des métaux dans les sédiments lacustres à grains fins peut être concentrée dans une seule zone d'un lac ou être répartie à la grandeur du fond lacustre. Les résultats de leur recherche ont amené Hoffman et Fletcher (1981) à recommander, pour les lacs de plus de 100 m de diamètre, d'échantillonner à plus de 10 m de la rive et de prendre deux échantillons de ce lac afin d'obtenir un échantillonnage représentatif de son contenu en métaux.

## **2 LES FACTEURS INFLUENÇANT LES MÉTAUX DANS LES SÉDIMENTS LACUSTRES.**

La redistribution des particules issues du processus naturel d'érosion est régie par des facteurs physiques, chimiques et biologiques (Hawkes 1962). La concentration des métaux cumulés dans les phases cumulatives des sédiments lacustres est également influencée par ces mêmes facteurs (Horowitz 1991). Il est nécessaire de comprendre les facteurs physiques, chimiques et biologiques influençant la pollution des milieux aquatiques par les métaux (Wang et Wang 2008). Les facteurs physiques 1), les facteurs chimiques 2) et les facteurs biologiques 3) influençant la cumulation des métaux dans les sédiments lacustres ainsi que leurs interactions, sont décrits dans les sections 2.1 à 2.4.



## 2.1 Facteurs physiques

Les facteurs physiques qui jouent un rôle sur la cumulation des métaux dans les sédiments lacustres sont la taille des grains, la surface de charge et la densité (Horowitz et Elrick 1987; Horowitz 1991). La taille du grain, la composition de celui-ci ainsi que la surface de charge sont quasi indissociables quant à leur impact individuel sur la cumulation des métaux (Horowitz et Elrick 1987). C'est pourquoi, seuls les impacts sur la cumulation des métaux de la taille des grains seront décrits ici. En effet, plus la taille d'un grain est petite, plus la surface de charge disponible est élevée et, par le fait même, la surface de charge est supérieure (Horowitz 1991). La taille des grains est l'une des caractéristiques les plus étudiées par rapport à la cumulation des métaux dans les sédiments lacustres (Horowitz et Elrick 1987), puisque la méthode utilisée est claire et simple à réaliser (Forstner et Wittmann 1981). Les grains fins sont classés en trois catégories : les argiles ( $<2\mu\text{m}$ ), les limons ( $<50-2\mu\text{m}$ ) et les sables ( $<2000-50\mu\text{m}$ ) (Gee et Bauder 1986). Il a été établi que les métaux tendent à se retrouver en fortes concentrations sur les grains de tailles fines dans les sédiments lacustres (Horowitz 1991). Par exemple, il a été observé que les métaux s'accumulent en plus fortes concentrations sur les particules fines des sédiments de la rivière Rhin qui est très polluée (Forstner et Wittmann 1981). Dans le même sens, il a été démontré que la concentration en métaux augmente de jusqu'à 20 fois sur la taille de la fraction des argiles en comparaison avec la taille de la fraction du sable (Filipek et Owen 1979). Horowitz et Elrick (1987) ont étudié la relation entre la taille des grains, la surface de contact et les phases géochimiques en lien avec la concentration de métaux. L'étude a été effectuée sur des sédiments de rivière. Dans

cette étude, les auteurs concluent qu'une surface de réaction supérieure amène une augmentation de la concentration des métaux. Une diminution de la taille des grains est liée à l'augmentation de la concentration en métaux ainsi qu'à la surface de réaction. La corrélation entre la concentration en métaux et la taille des grains versus la surface de réaction confirme une interrelation entre ces deux caractéristiques (Horowitz et Elrick 1987).

En se basant sur des mesures effectuées sur du matériel naturel, il a été déterminé que les calculs théoriques de la surface de contact donnent des valeurs un peu plus élevées de la surface réelle (Horowitz et Elrick 1987). Ces calculs se rapprochent tout de même de la réalité, car ils prennent en considération que le grain n'est pas une sphère (Horowitz 1991). Selon Filipek et Owen (1979), les facteurs physiques auraient une importance primordiale quant à la cumulation du Fe, Cr et du Cu.

## **2.2 Facteurs chimiques**

Les facteurs chimiques font quant à eux référence aux mécanismes et réactions chimiques qui influencent la cumulation des métaux dans les phases cumulatives des sédiments lacustres (Forstner et Wittmann 1981). Les mécanismes chimiques agissant sur la cumulation de métaux dans les différentes phases cumulatives des sédiments lacustres sont 1) les liens d'adsorption sur les substances à grains fins, 2) la précipitation des composés de métaux, 3) la précipitation conjointe des métaux par les hydroxydes de Fe, de Mn et par les carbonates, 4) les associations avec les molécules organiques et 5) l'incorporation dans les minéraux cristallins

(Forstner et Wittmann 1981; Förstner 1982). La surface de charge du matériel est grandement liée à la CEC. La CEC est très utilisée dans l'étude des sols puisqu'elle est reliée au comportement des cations dans l'étude des processus pédologiques (Calvet 2003). Le CEC est par définition la somme des cations contenus à l'interface de la surface de charge. Un certain nombre de phases chimiques composant les sédiments ayant une large surface de contact ont la capacité d'adsorber des cations de la solution, puis de relâcher la quantité équivalente de cations dans la solution (Forstner et Wittmann 1981). À l'interface eau-sédiment, la remobilisation des métaux est influencée directement par trois changements chimiques naturels qui surviennent dans l'eau dont 1) une forte concentration en sel dans l'eau, 2) un changement dans les conditions de réduction ou 3) une diminution du pH (Forstner et Wittmann 1981).

### **2.3 Facteurs biologiques**

Les sédiments lacustres s'accumulent à un rythme moyen de quelques millimètres par années (Santschi *et al.* 1990). Divers facteurs interviennent dans la dynamique de cumulation des sédiments, dont les facteurs biologiques. De nombreux organismes sont présents en surface ou à l'intérieur des sédiments lacustres dont les diatomées, les mollusques, les vers (oligochètes) et les bactéries. L'activité biologique de ces organismes occasionne un brassage et un mélange des métaux enfouis dans les sédiments. Ce brassage remet en circulation des métaux qui proviennent de sources souterraines ou en périphérie du lac. En effet, les particules composant les sédiments lacustres sont remises en circulation dans l'eau à plusieurs reprises, circulation qui est causée par les rejets de déchets organiques par les organismes filtreurs se nourrissant de particules en suspension (Santschi *et al.* 1990),

avant d'être ensevelis sous la couche de sédiments plus profonde (Matisoff *et al.* 1999). Les fluctuations de la cumulation de certains métaux dans les sédiments marins sont grandement influencés par leur relation avec les cibles biologiques (Forstner et Wittmann 1981). Du point de vue chimique, les microorganismes hétérotrophes vivant dans les sédiments lacustres à une faible profondeur créent de fortes réactions de transferts d'électrons à l'interface eau-sédiments (Santschi *et al.* 1990). L'intensité du brassage biologique des sédiments lacustres dépend spécifiquement du type de microorganismes présent (Matisoff *et al.* 1999). Certains modèles tentent de prédire la cumulation des métaux par les microorganismes, mais la complexité des interactions rend cette prédiction difficile (Wang et Wang 2008).

### **2.3.1 Les diatomées**

Les diatomées sont des organismes unicellulaires présents dans les milieux aquatiques. Leur squelette est principalement composé de silice. Au cours de leur cycle de vie, les diatomées s'accumulent tranquillement vers le fond du lac, pour éventuellement mourir et leur squelette siliceux y sédimente (Smetacek 1985; Twining *et al.* 2014). La proportion de diatomées dans les lacs varie entre les saisons (Jin *et al.* 2017). De plus, dans les sédiments composés de grains de forte taille comprenant un ratio carbone-azote ou carbone-soufre élevé, la présence de diatomées est plus faible (Jin *et al.* 2017). Globalement, la cumulation des métaux dans les diatomées dépend des différentes conditions de lumière du milieu (Wang et Wang 2008).

### **2.3.2      *Les mollusques et les oligochètes***

Les mollusques et les oligochètes sont des organismes reconnus pour brasser les sédiments des couches plus profondes. Le brassage réalisé par les oligochètes permettrait de modéliser le transport massif et de cibler la destination finale de polluants, comme les métaux dans les sédiments (Matisoff *et al.* 1999). Les oligochètes ont la tête enfouie et rejettent leurs déchets organiques à la surface des sédiments ; c'est pourquoi la taille de leur corps est un facteur qui joue sur leur profondeur d'alimentation (Matisoff *et al.* 1999). Les détritiques organiques accumulés dans les sédiments lacustres sont dérivés des organismes de tous les niveaux trophiques dus à leurs excréments, à leurs sécrétions ainsi qu'aux organismes morts ou à la lyse des cellules (Nedwell 1984).

### **2.3.3      *Les bactéries***

Les populations bactériennes contribuent majoritairement au cycle des métaux dans l'environnement aquatique. Les bactéries contribuent à la transformation du carbone organique, la réduction du S et du Fe et la fixation du CO<sub>2</sub> (Balci *et al.* 2012). Selon Balci *et al.* (2012), une forte concentration en Pb, Zn, Cr ou Cu peut être un facteur contrôlant la diversité bactérienne dans un lac. La structure de la communauté bactérienne dans les sédiments lacustres est très complexe, car elle dépend autant des dépôts d'émissions atmosphériques et de processus indirects tel l'apport provenant de l'érosion et de l'entrée de sédiments dans le lac (Balci *et al.* 2012).

## 2.4 Interactions entre les facteurs

Filipek et Owen (1979) ont déterminé que dans l'intervalle granulométrique des grains fins ( $<63\mu\text{m}$ ), la concentration de certains métaux (Fe, Mn, Cr, Cu, et Zn) ne corrèle pas directement avec l'augmentation de la surface de charge alors que c'est le cas pour les grains de taille supérieure ( $>63\mu\text{m}$ ). Ils indiquent que des processus autogènes chimiques peuvent également entrer en jeu et modifier la charge des métaux avant leur arrivée dans les sédiments lacustres (Filipek et Owen 1979). Horowitz (1991) a développé une échelle de l'importance relative de l'impact des facteurs physico-chimiques des sédiments lacustres. Cette échelle est en ordre décroissant, du facteur ayant le plus d'influence sur la cumulation en métaux au moins important : 1<sup>er</sup>) les oxydes de Fe amorphes, 2<sup>e</sup>) la surface de charge, 3<sup>e</sup>) la quantité totale de MO, la proportion des grains dont la taille est inférieure à  $63\mu\text{m}$ , la proportion des grains dont la taille est inférieure à  $125\mu\text{m}$ , la proportion d'argile minérale, la proportion des grains dont la taille est inférieure à  $16\mu\text{m}$ , la proportion des grains dont la taille est inférieure à  $2\mu\text{m}$ , puis la présence des oxydes de manganèse. Autant de facteurs qui interviennent dans les processus de cumulation des métaux dans les sédiments lacustres et qui peuvent complexifier la capacité à trouver la source de ces métaux : bassin versant ou source souterraine? L'étude de Filipek et Owen (1979) spécifiait que la distribution des métaux dans les phases cumulatives de sédiments lacustres dépendait de plusieurs facteurs dont la source du matériel, les processus d'érosion et de transport des sédiments, ainsi que des réactions cinétiques de réduction. Tel que présenté dans la section précédente sur les facteurs biologiques,

la présence de microorganismes dans les sédiments lacustres entre en jeu au même niveau que tous les éléments présents dans l'échelle d'Horowitz (1991).

#### **2.4.1      *Interactions entre les facteurs à l'interface eau-sédiments***

Les sédiments lacustres échantillonnés en exploration minérale notamment proviennent de la couche superficielle, c'est-à-dire autour des 30 premiers centimètres. Certains des mécanismes qui interviennent dans la composition de ces sédiments lacustres se produisent à l'interface eau-sédiments (tableau 1.1). Les sédiments présents à l'interface eau-sédiments en sont au tout début de la diagenèse. La diagenèse se définit comme la totalité des processus qui amènent des changements dans les sédiments, causés par l'intrant de particules dans l'environnement aquatique (Berner 1980). Les métaux dissous et transportés dans l'eau naturelle sont normalement cumulés sur les particules. Or, ces métaux immobilisés dans les sédiments peuvent être redistribués dans le milieu en raison des changements bio physico-chimiques du milieu (Forstner et Wittmann 1981; Gibson *et al.* 2015). La redistribution et la mobilité des métaux dans le système aquatique dépendent de nombreux facteurs. En effet, la concentration de métaux dissous, la concentration des sédiments en suspension associés aux métaux ainsi que la concentration de sédiments en suspension influencent les interactions à l'interface eau-sédiments (Horowitz 1991). De plus, la diffusion et le mélange des particules occasionnés par les activité biologique des organismes vivant dans l'interface eau-sédiments influencent la mobilité des métaux. Pour conclure, à l'interface eau-sédiments, les processus chimiques sont grandement reliés aux ratios de processus physiques, chimiques, microbiologiques et macrobiologiques (Santschi *et al.* 1990).

Tableau 1.1. Caractéristiques des réactions survenant sur les principaux éléments chimiques présents dans les phases cumulatives des métaux à l'interface eau-sédiments lacustres. Les informations sont résumées de l'ouvrage de Santschi *et al.* (1990).

Éléments	Caractéristiques de réactions des métaux avec les phases cumulatives à l'interface eau-sédiments
Carbone organique	Le flux de carbone détermine la taille possible de la population de micro et macrofaune benthique.
Oxygène	Le flux d'oxygène dans les sédiments est principalement réalisé à travers des processus biologiques catalysés. (Ex. : consommation de carbone organique par les organismes benthiques ou des bactéries aérobiques).
Soufre	Le processus de diagenèse survient généralement plus profondément qu'à l'interface eau-sédiments. C'est seulement lorsque les autres accepteurs d'électrons sont épuisés que la réduction du soufre arrive. Bioturbations sont rapides, les particules sédimentaires de soufre peuvent être transportées à l'interface eau-sédiments où les sulfures de Fe peuvent être oxydés par l'oxygène, mais aussi par le $\text{Fe}^{3+}$ ou le $\text{MnO}_2$ .
Manganèse	Arrivée dans l'interface du Mn soluble ou de particules de Mn sous forme de $\text{MnCO}_3$ ou $\text{MnS}$ en formule oxydée +II. Les oxydes de Mn arrivent en niveau d'oxydation +II et +IV. Formation d'oxydes et d'hydroxyde dépend principalement de la surface disponible, du pH et de la concentration en $\text{Mn}^{2+}$ et en $\text{O}_2$ .
Fer	Il est soluble en tant que $\text{Fe(II)}$ . Le $\text{Fe(III)}$ est présent en solution à des concentrations considérables surtout en Fe-chélate d'enzymes, acides humiques ou Fe-polysulfures. Le $\text{Fe(III)}$ en particules se retrouve principalement dans des minéraux tels la goethite, l'hématite, ou des ferrihydrite amorphes.



### **3 SÉPARATION PAR FLOTTATION**

#### **3.1 Contexte historique de la méthode**

Les premières utilisations de la séparation par flottation ont été appliquées à la séparation primaire des grains minéraux (Pearson et Truog 1938). Lein (1940) fut celui qui a amélioré la technique en intégrant la centrifugeuse au sein du protocole pour ainsi effectuer le fractionnement des sols (Pansu et Gautheyrou 2006). Selon Pansu et Gautheyrou (2006), au fil du temps, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode de Lein (1940). La séparation par flottation des sols est grandement utilisée dans la méthodologie des études sur la dynamique du carbone des sols (Pansu et Gautheyrou 2006). Par exemple, la méthode de fractionnement a été utilisée pour retracer le  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  dans les particules de MO libres (Dorodnikov *et al.* 2011). Toutefois, dans le domaine de la séparation par flottation des sédiments lacustres, très peu d'information se retrouve dans la littérature scientifique.

#### **3.2 Généralités sur la méthode**

Dans le domaine de la science du sol, la séparation des PO des PM a été rendue possible notamment grâce à la séparation par flottation par la densité (Cambardella et Elliott 1993). La séparation par flottation est une méthode de séparation basée sur la différence entre les masses volumiques des particules minérales et organiques. Dans le cas des sols et des sédiments lacustres, cette méthode prend avantage sur la différence élevée entre la densité de la fraction minérale (moyenne autour de  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ ) et la MO (proche de  $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Pansu et

Gautheyrou 2006; Cerli *et al.* 2012). Les solutions utilisées pour la séparation par flottation se nomment liqueurs denses. De façon générale, la séparation s'effectue dans une liqueur dense dont la densité se situe entre celle des particules lourdes (minérales) et légères. Les matériaux fins ( $<63\ \mu\text{m}$ ) tels que ceux retrouvés dans les sédiments lacustres et les sols peuvent nécessiter une séparation par centrifugation au préalable à une séparation par flottation (Bigham et Sparks 1982; John *et al.* 2005; Plaza *et al.* 2012). Cerli *et al.* (2012) affirment que la densité limite entre la MO libre et les particules occluses est de  $1,6\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Il est également précisé par d'autres auteurs que la densité optimale de la liqueur dense permettant de bien séparer la MO de la fraction minérale dans les sols est de  $2,06\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Turchenek et Oades 1979). Dans le cas des sédiments lacustres, Zou *et al.* (2007) utilisent une densité de  $2,0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour séparer ces deux fractions.

### **3.3 Densités utilisées dans les méthodes de séparation**

La séparation par flottation par la densité est une méthode de séparation physique (Christensen 2001). Cette approche physique permet de limiter les interactions chimiques (Christensen 1992; Golchin *et al.* 1994). La densité de la liqueur dense est un paramètre primordial à connaître avant l'opérationnalisation de la méthode (Cerli *et al.* 2012). Pour des sols, Plaza *et al.* (2012) utilisent une densité du polytungstate de lithium de  $1,85\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour séparer les PO des PM. De leur côté, Cerli *et al.* (2012) ont obtenu une densité optimale de  $1,6\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour séparer de façon optimale les PO des PM. Quant à eux, Paré et Bedard-Haughn (2011) ont obtenu une densité de  $1,55\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  afin de séparer la MO dans des sols en région arctique. Zou *et al.* (2007) ont utilisé une densité de  $2,0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  afin de séparer les PO

des PM dans des sédiments lacustres. Il y a toutefois peu d'information dans la littérature, voire aucune, quant à la densité optimale à utiliser pour séparer les fractions organiques et minérales des sédiments lacustres boréaux, et ce, dans une perspective d'exploration minérale.

### **3.4 Les liqueurs denses**

Il existe deux catégories de liqueurs denses utilisées en laboratoire : les solvants organiques halogénés et les sels inorganiques aqueux (Cardarelli 2008). L'utilisation des solvants organiques halogénés hydrocarbonés est désormais proscrite pour la séparation par flottation étant donné que leur niveau de toxicité élevé (Bigham et Sparks 1982; Christensen 1992; Pansu et Gautheyrou 2006). La toxicité des solvants organiques est reliée à leur faible pression de vapeur qui rend le solvant volatil (Banerjee *et al.* 1990). Selon Christensen (1992), l'usage des solutions aqueuses de sels inorganiques a gagné en popularité puisque les risques associés à leur utilisation sont faibles. Dans la littérature, une gamme variée de liqueurs denses sont utilisées dans les différents protocoles. Les principales liqueurs denses retrouvées dans les divers travaux sont listées au tableau 1.2. Cardarelli (2008) présente une table complète de tous les liquides denses utilisés en laboratoire, sans toutefois préciser les détails sur la toxicité des produits. C'est pourquoi il est nécessaire de vérifier les protocoles minutieusement avant de les appliquer puisque certains types de liqueurs denses utilisées autrefois ont un risque très élevé pour la santé humaine. Le liquide dense sélectionné doit répondre à des critères spécifiques. Les premiers critères à retenir sont que la liqueur dense doit avoir une densité supérieure à celle du quartz ( $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ ) et elle ne peut avoir de réactivité chimique

avec les minéraux communs (Cardarelli 2008). Ensuite elle doit avoir une stabilité photochimique et thermique et avoir la miscibilité avec les solvants et diluants usuels (Cardarelli 2008). Le liquide doit d'avoir une transparence, une faible viscosité dynamique et être simple à disposer (Cardarelli 2008). Par exemple, le polytungstate de sodium est un sel inorganique considéré comme étant fiable (Gregory et Johnston 1987; Munsterman et Kerstholt 1996). C'est un produit chimique non toxique, non inflammable, chimiquement inactif et qui se dissout aisément dans l'eau lorsqu'il est temps d'ajuster sa densité (Gregory et Johnston 1987; Munsterman et Kerstholt 1996; Cardarelli 2008). Les liqueurs denses les plus utilisées en laboratoire sont le polytungstate de sodium, l'iodure de sodium, le polytungstate de lithium ainsi que le sodium métatungstate (Gregory et Johnston 1987; Christensen 1992; John *et al.* 2005; Cardarelli 2008; Plaza *et al.* 2012).

Tableau 1.2. Liste des liqueurs denses utilisées pour la séparation par flottation.

Catégorie	Nom	Formule chimique	Densité maximale ( g*cm <sup>-3</sup> )	Particularités	Références
Solvants organiques	Bromoforme (Tribromomethane)	CHBr <sub>3</sub>	2.88	Proscrite, très toxique	Bigham et Sparks (1982); Christensen (1992); Pansu et Gautheyrou (2006); (Cardarelli 2008)
	Tetrabromoethane (TBE)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	2.96	Proscrite	Bigham et Sparks (1982); Christensen (1992); (Cardarelli 2008)
	Tetrachloromethane	CCl <sub>4</sub>	1.59	Produit dangereux très instable, proscrit pour le fractionnement	Bigham et Sparks (1982)
	Iodure méthylène	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	3.33		Bigham et Sparks (1982)
Sels inorganiques	Polytungstate de lithium (LTS)	Li <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )	2.86	Densité jusqu'à 2,95 g*cm <sup>-3</sup> selon la température	(Cardarelli 2008)
	Polytungstate de sodium	Na <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )	3.1	Non toxique. Densité ajustable entre 1 et 3.1 g*cm <sup>-3</sup>	Gregory et Johnston (1987); Christensen (1992); John <i>et al.</i> (2005); Plaza <i>et al.</i> (2012)
	Iodure de sodium	NaI	3.67		Christensen (1992)
	Sodium métatungstate,	Na <sub>6</sub> [H <sub>2</sub> W <sub>120</sub> 40]	3.0	Haute solubilité dans l'eau	Gregory et Johnston (1987)

## **4 LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE**

### **4.1 Historique de la microscopie électronique à balayage**

Les premiers travaux qui ont permis le développement de la microscopie électronique ont été réalisés dans les années 1920 (Mulvey 1962; Bogner *et al.* 2007). Ruska (1987) ainsi que son équipe de recherche font partie des pionniers dans les recherches sur la MEB. En effet, leur microscope électronique fut le premier en 1939 à dépasser les rendements de la microscopie optique (Mulvey 1962). Le premier microscope électronique à balayage pour des échantillons massifs a été développé en 1942 (Brisset 2012). Les premiers appareils effectuaient le balayage des électrons par déplacement électromécanique de l'échantillon (Brisset 2012). En 1965, le premier microscope électronique à balayage a été commercialisé par la Cambridge Instrument Company en Angleterre (Bogner *et al.* 2007; Brisset 2012). Les développements actuels se base sur trois objectifs : augmentation de la résolution, introduction de gaz dans la chambre pour les échantillons non conducteurs et automatisation des analyses (Brisset 2012). Selon Bogner *et al.* (2007), la MEB utilisée en 2007 n'était pas tellement différente de celle commercialisée en 1965. De nos jours, la MEB a évolué grandement grâce aux avancées dans les technologies informatiques (Brisset 2012), ce qui permet de nouvelles avenues dans le domaine de l'exploration minérale et des sciences de l'environnement.

## **4.2 Fonctionnement général de la MEB**

Les méthodes d'analyses non destructives sont des alternatives aux méthodes chimiques couramment utilisées lors de l'étude des sols et des sédiments lacustres. En effet, les méthodes non destructives permettent l'analyse de la composition chimique des échantillons en investiguant la surface d'échantillons massifs. La MEB est une méthode non destructive qui permet d'analyser les sédiments lacustres. Les échantillons qui sont analysés à la MEB requièrent peu ou pas de préparation. Les analyses sont réalisées sous vide (Brisset 2012). La MEB permet d'obtenir des images en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon jusqu'à un grossissement de  $\times 20.000$  à  $\times 50.000$  en mode conventionnel. La MEB munie d'un spectromètre à dispersion des énergies (EDS) permet d'acquérir une cartographie X de la répartition spatiale des éléments chimiques (Faerber 2004; Brisset 2012). L'image obtenue avec la MEB est reconstituée grâce au balayage de la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. La MEB permet la reconstruction de l'image progressivement et fournit une image reconstituée du matériel étudié (Brisset 2012). La durée totale du balayage permettant de reconstruire l'image doit être suffisante afin de former une image de qualité (Brisset 2012). Un détecteur récupère le signal induit pour former une image, puis cartographie l'intensité de ce signal (Faerber 2004). La cartographie X permet d'observer la répartition spatiale de chaque élément chimique couvrant la surface du matériel étudié puisque l'analyse se fait en deux dimensions. De plus, les variations de l'intensité du signal collecté en tons de gris sur les cartographies X sont liées à la composition chimique de l'échantillon (Brisset 2012) : Plus les éléments chimiques ont une masse volumique élevée, plus ils apparaîtront claires sur l'image

en électrons rétrodiffusés et plus un élément chimique est léger plus il apparaîtra foncé (Brisset 2012). Couplé à d'autres méthodes non destructives pour préparer les échantillons aux analyses, le MEB peut s'avérer un excellent outil pour mieux comprendre le processus de cumulation des métaux dans les sédiments lacustres et ainsi aider à mieux cibler les zones de cumulation anormales en métaux sur un territoire.

## **5 CONCLUSION DE LA REVUE DE LITTÉRATURE**

La revue de littérature effectuée sur le sujet de la cumulation des métaux dans les sédiments lacustres a permis de mettre en évidence les nombreux aspects qui interviennent dans le processus de cumulation des métaux : les facteurs physiques, chimiques ou biologiques qui interagissent ensemble ainsi que les différentes phases cumulatives présentes dans les sédiments lacustres. Tous ces éléments qui entrent en compte dans la circulation des métaux à l'interface eau-sédiment complexifient la capacité de retracer la source des métaux, en zone lacustre par exemple. Déjà en 1979, Filipek et Owen (1979) spécifiaient que la distribution des métaux dans les phases cumulatives de sédiments lacustres dépendait de plusieurs facteurs dont la source du matériel, les processus d'érosion, du transport des sédiments ainsi que des réactions cinétiques de réduction. Les méthodes d'analyses qui ont été examinées mettent en évidence qu'assez peu de données sur les sédiments lacustres se retrouvent dans la littérature. Pour ces raisons, il serait bien de valider l'utilisation des méthodes non destructives sur les échantillons de sédiments lacustres. De plus, la MEB semble être une méthode qui permet de faire une approche plus directe sur les sédiments



lacustres. Dans l'éventualité de déterminer les types d'association selon la source naturelle des métaux avec des méthodes modernes non destructives, il faudrait créer des dispositifs expérimentaux où les facteurs entrant en ligne de compte pourraient être contrôlés. Ainsi, les patrons de fixation des métaux sur les phases cumulatives étudiées seraient plus facilement explicables.

## **CHAPITRE 2**

### **DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ OPTIMALE POUR LA SÉPARATION DES FRACTIONS ORGANIQUES ET MINÉRALES DES SÉDIMENTS LACUSTRES NORDIQUES**

#### **1 RÉSUMÉ**

L'amélioration des méthodes d'exploration de grands territoires tel que le Québec pourrait se faire à l'aide de méthodes d'analyses non destructives couplées à la séparation par flottation. La densité optimale permettant d'effectuer la séparation par flottation des fractions organiques et minérales des sédiments lacustres boréaux est inconnue. Afin de déterminer la densité optimale de séparation des fractions minérales et organiques, un échantillon composite homogénéisé et formé de sédiments lacustres (~1700 lacs) du nord du Québec a été séparé par flottation dans une liqueur dense ajustée à quatre densités différentes (1,6 ; 1,8 ; 2,2 ; et 2,4 g\*cm<sup>-3</sup>). Par la suite, les fractions légères et lourdes ont été analysées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) (EVO-MA15 HD 2013, Carl Zeiss MicroscopyGmbH, Göttingen, Allemagne). Les groupes de particules identifiées dans l'échantillon composite étaient les particules organiques, les diatomées, les particules minérales et les particules non identifiées. La superficie de recouvrement de chaque groupe de particules était ensuite mesurée quantitativement à l'aide du logiciel ImageJ. Les résultats ont montré qu'à une densité de 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>, une très faible proportion de particules organiques se retrouvait dans la fraction lourde. De plus, la proportion de particules minérales dans la fraction légère augmentait significativement à des densités supérieures à 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>. Nos résultats ont permis

d'identifier une densité optimale de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour la séparation de sédiments de lacustres nordiques. Cette nouvelle approche, couplant la séparation par flottation et l'analyse au MEB, est une première dans le domaine de l'exploration minérale. Les résultats ont permis d'observer une forte proportion de particules de diatomées qui composent l'échantillon composite. Également la méthode laisse de nombreuses particules impossibles à identifier vu leurs petites dimensions.

## **2 INTRODUCTION**

### **2.1 L'exploration minérale à l'aide des sédiments de lacs boréaux**

Les techniques d'analyses de sédiments lacustres mises en place pour effectuer l'exploration minérale de grands territoires comme celui du Québec doivent être améliorées pour mieux répondre aux besoins. L'amélioration des méthodes d'exploration pourrait se faire à l'aide de méthodes d'analyses non destructives couplées à la séparation par flottation. Au Québec, il existe un réseau routier de 30 898 km alors que la superficie totale de la province est de 1 667 712 km<sup>2</sup> (Soucy 2016). Une forte proportion du territoire du Québec demeure ainsi inaccessible par les routes pour l'exploration minérale. Depuis les 20 dernières années, le gouvernement du Québec, par l'entremise du Ministère de l'Énergies et des Ressources Naturelles (MERN), a investi beaucoup d'efforts dans la collecte et l'analyse d'échantillons de sédiments lacustres issus de territoires boréaux difficilement accessibles. Les données obtenues issues de ces campagnes d'échantillonnage permettent de guider les compagnies œuvrant en exploration minérale, et ainsi cibler des secteurs où il est pertinent d'effectuer de l'exploration minérale plus approfondie. L'objectif de ces campagnes d'échantillonnage est d'évaluer et comparer sommairement les concentrations en métaux d'intérêts d'un bassin versant avec les moyennes dites plus « normales » mesurées sur le territoire puisque les échantillons de sédiments lacustres sont considérés comme des transporteurs de la plupart des métaux (Filgueiras *et al.* 2002b). Les résultats d'analyses géochimiques pour des campagnes d'échantillonnage de sédiments lacustres nordiques s'avèrent également efficaces pour effectuer de la cartographie géochimique, et ce, à des coûts relativement raisonnables (Rogers *et al.*

1990). Bref, l'évaluation du potentiel minéral des secteurs difficiles d'accès a par conséquent été rendue possible grâce à l'échantillonnage des sédiments lacustres, technique couplée aux méthodes d'exploration géochimiques (Brummer *et al.* 1987).

## **2.2 Problématiques liées à l'analyse de sédiments lacustres**

L'analyse des sédiments lacustres est effectuée principalement à l'aide des méthodes chimiques d'extractions séquentielles (Horowitz 1991; Cornu 2000). Les extractions séquentielles sont des méthodes simples de mise en œuvre et qui permettent d'obtenir de nombreuses données sur le substrat à l'étude. Il s'agit d'une séquence d'extractions chimiques dites sélectives qui comprend le retrait de chacune des phases cumulatives en incluant les métaux qui leur sont associés (Filgueiras *et al.* 2002b). Toutefois, les solutions extractives utilisées lors des extractions séquentielles ont un manque de sélectivité, ce qui entraîne des difficultés lors de la lixiviation des métaux (Horowitz 1991; Shannon et White 1991; Filgueiras *et al.* 2002b; Roland *et al.* 2015). Par définition, les méthodes d'extractions séquentielles fonctionnent par attaques chimiques qui font sortir du contexte structural les métaux, donc les extractions séquentielles sont des analyses chimiques destructives. Ainsi, le dosage des métaux à l'aide des extractions séquentielles est indirect puisqu'il est réalisé dans une solution extractive (Cornu 2000). Les métaux associés à la MO sont ceux dont l'extraction est la plus controversée car les liens chimiques entre la MO et les métaux sont difficilement détruits (Filgueiras *et al.* 2002b). Ainsi, les résultats obtenus avec les extractions séquentielles deviennent difficilement interprétables. Par le fait, il est également ardu d'interpréter la provenance d'un métal dans un bassin versant lorsque les résultats d'une extraction séquentielle démontrent qu'un métal est présent en

proportion supérieure à la moyenne naturelle dans un sédiment lacustre, proportion dite « anormale ». Le fait que certains éléments contenus dans les métaux puissent être remis en circulation dans la colonne d'eau suite à des réactions biologiques ou chimiques peut compliquer également l'interprétation des résultats (Filgueiras *et al.* 2002b).

La composition des sédiments lacustres est très différente d'un lac à l'autre et cette hétérogénéité des sédiments lacustres est parfois négligée lorsqu'il est le temps d'interpréter une source ponctuelle responsable d'une concentration anormale en métaux (Tessier *et al.* 1979; Turcotte 2012). De plus, il existe un effet positif de la MO sur la concentration en métaux qui peut influencer les résultats obtenus sur les concentrations en métaux (El Bilali *et al.* 2002). On sait également que la MO joue un rôle important dans la transformation des métaux dans les sédiments lacustres (Peng *et al.* 2009). La MO fixe les métaux puisqu'elle adsorbe les métaux sur ses différents colloïdes, colloïdes augmentant avec le degré de décomposition et d'humification de la MO (Fisher-Power *et al.* 2016). Par conséquent, une corrélation positive entre la proportion de MO dans les sédiments lacustres et la concentration en métaux est normalement observée (Rasmussen *et al.* 1998). Par exemple, deux lacs très près dans le même bassin versant peuvent avoir une proportion en MO différente mais le même contenu en métaux provenant du bassin versant. Les lacs riches en MO accumuleront plus de métaux lourds alors que les lacs plus pauvres en MO permettront une plus grande circulation.

### **2.3 La microscopie électronique à balayage combinée à la séparation par flottation comme solution**

Les méthodes d'analyses non destructives sont des alternatives aux extractions séquentielles. Elles permettent l'analyse de la composition en métaux des échantillons sans interaction chimique avec un agent extractif. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode non destructive qui permet d'analyser les sédiments lacustres. La MEB permet non seulement d'obtenir des images en spectrométrie d'énergie dispersive (figure 2.1a) de l'échantillon jusqu'à un grossissement de 500 000 X ou plus. Un microscope muni d'un spectromètre à énergie dispersive permet d'effectuer également une cartographie X de la distribution spatiale des éléments (figure 2.1b) (Faerber 2004). L'image obtenue avec la MEB est reconstituée grâce au balayage de la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Un détecteur récupère le signal induit pour former une image, puis un logiciel cartographie l'intensité de ce signal (Faerber 2004). Ce procédé permet également d'observer la distribution des éléments chimiques couvrant la surface des échantillons. Les variations locales de l'intensité du signal collecté dans les images en électrons rétrodiffusés sont liées soit à la topographie, soit à la composition chimique de l'échantillon (Brisset 2012). Par exemple, plus les éléments chimiques présents ont une masse volumique élevée, plus ils apparaîtront claires sur l'image en électrons rétrodiffusés (Brisset 2012). Les cartographies X sont des images en ton de gris (ou en couleur selon le logiciel utilisé) qui permettent d'obtenir une répartition spatiale des éléments (Faerber 2004; Brisset 2012). La MEB utilisées de nos jours peut faire des analyses qualitatives pour tous les éléments du tableau périodique ayant un

numéro atomique supérieur au carbone ; les autres éléments étant trop légers pour permettre une analyse fiable.

La quantité d'échantillons requise afin de réaliser des analyses avec la MEB est très faible. Par conséquent, les échantillons doivent être bien homogénéisés. De plus, dans ce contexte, la séparation des fractions organiques et minérales des sédiments lacustres pourrait devenir nécessaire afin de permettre une analyse plus précise des concentrations en métaux lourds dans chacune de ses fractions. Ainsi, couplée à d'autres méthodes non destructives pour préparer les échantillons aux analyses, la MEB s'avère une excellente méthode pour mieux comprendre les processus de fixation des métaux dans les sédiments lacustres et par le fait même, aider à mieux cibler les zones de cumulation anormales en métaux sur un territoire difficilement accessible.



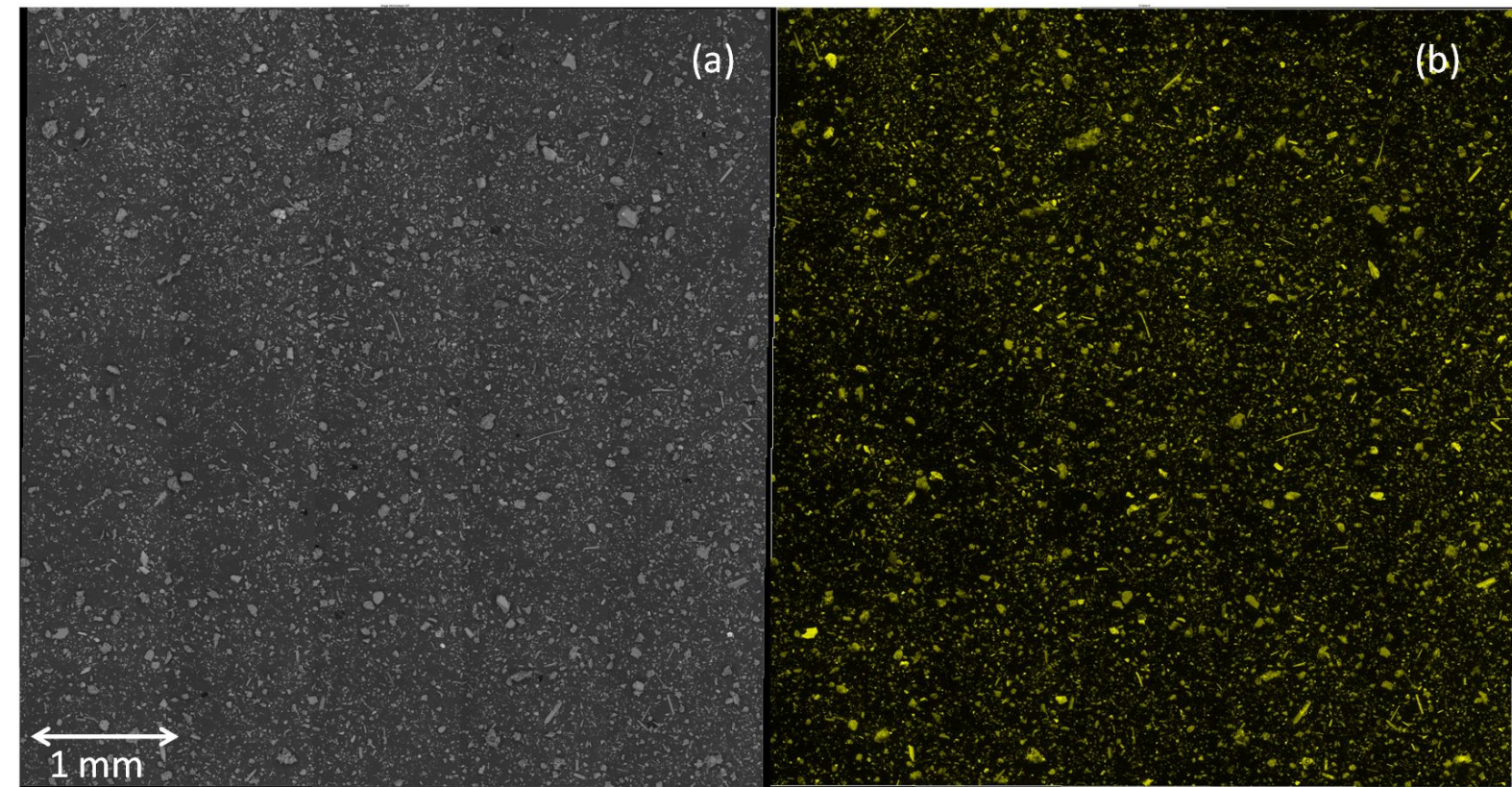


Figure 2.1. a) Image BSE d'une fraction minérale obtenue à la MEB et b) cartographie X de la silice en jaune du même échantillon.

## 2.4 Séparation par flottation

Dans le domaine de la science du sol, la séparation des particules organiques et minérales a été rendue possible notamment grâce à la séparation par flottation par la densité (Cambardella et Elliott 1993). La séparation par flottation par la densité est une méthode de séparation physique (Christensen 2001) peu destructive basée sur la différence entre la densité de la fraction organique et de la fraction minérale (Pansu et Gautheyrou 2006; Cerli *et al.* 2012). Cette approche physique permet de limiter les interactions chimiques (Christensen 1992; Golchin *et al.* 1994). Les solutions qui permettent d'effectuer la séparation par flottation se nomment liqueurs denses. Les liqueurs denses les plus utilisées dans les laboratoires sont le sodium polytungstate, l'iodure de sodium, le lithium polytungstate ainsi que le sodium métatungstate (Gregory et Johnston 1987; Christensen 1992; John *et al.* 2005; Cardarelli 2008; Plaza *et al.* 2012). La densité de la liqueur dense à utiliser est un paramètre primordial à connaître avant l'opérationnalisation de la méthode (Cerli *et al.* 2012). Pour des sols, Plaza *et al.* (2012) utilisent une densité du polytungstate de lithium de  $1,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  afin de séparer les particules organiques des particules minérales. De leur côté, Cerli *et al.* (2012) ont obtenu une densité optimale de  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  pour séparer de façon optimale les particules organiques des particules minérales. Quant à Paré et Bedard-Haughn (2011), ils ont obtenu une densité de  $1,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour séparer la MO de sols nordiques. Zou *et al.* (2007) ont utilisé une densité de  $2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour séparer les PO des PM dans des sédiments lacustres. Il y a toutefois aucune information dans la littérature, quant à la densité optimale à utiliser pour séparer les fractions

organiques et minérales des sédiments lacustres boréaux, et ce, dans une perspective d'exploration minérale.

## **2.5 Objectifs**

Bien que la méthode de séparation par flottation par la densité a largement été utilisée dans le domaine de la science du sol (Christensen 2001), la densité de la liqueur dense pour séparer les particules organiques et minérales diffère souvent entre les protocoles (Cambardella et Elliott 1993; Golchin *et al.* 1994; Meijboom *et al.* 1995; Christensen 2001; Zou *et al.* 2007; Cerli *et al.* 2012). Dans une perspective d'exploration minérale, la densité optimale de la liqueur dense se définit simplement par la densité qui permet 1) d'avoir la plus petite proportion de particules minérales présentes dans la fraction légère (éviter les pertes d'information) et 2) d'obtenir la plus petite proportion de particules organiques présente dans la fraction lourde (optimiser la qualité de l'information). Dans le but de calibrer la méthode de séparation par densité couplée à la MEB, l'objectif général de cette étude est de calibrer la méthode utilisant la séparation par flottation couplée à la MEB afin de déterminer la densité optimale pour séparer les particules organiques (PO) et minérales (PM) contenues dans des sédiments lacustres boréaux du Québec. D'autres composantes telles que les diatomées (PD) seront également identifiées et quantifiées.

### **3 MATÉRIEL ET MÉTHODES**

#### **3.1 Échantillonnage et traitement des échantillons**

Un échantillon composite a été élaboré à partir de sédiments lacustres issus d'environ 1700 lacs boréaux du Nord du Québec (figure 2.2). Un échantillon composite a été utilisé puisque l'objectif de ce projet était de calibrer une méthode et qu'il a été nécessaire de répéter la méthode sur le même contenu. Les sédiments lacustres qui ont servi à fabriquer l'échantillon composite ont été récoltés entre 2006 et 2007 par une firme spécialisée (IOS Services Géoscientifiques Inc., Saguenay, Québec, Canada). Le géoréférencement de chacun des points d'échantillonnage (lacs) a été effectué selon les zones de projection universelles de Mercator (UTM) des systèmes de référence nord-américains de 1927 (NAD27) et de 1983 (NAD83) à l'aide d'un GPS (GPSMAP 60CX, Garmin, Kansa, États-Unis). Les échantillons ont été récoltés jusqu'à une profondeur de 50 cm à l'aide d'une torpille (torpille à gravité, Fabconceptinc, Saguenay, Canada) lancée à partir d'un hélicoptère. Une fois récoltés, les échantillons ont été séchés à l'air libre pendant plusieurs semaines. Les échantillons séchés étaient ensuite broyés l'aide d'un pulvérisateur (UA Pulverizer, Bico Braun International, Burkbank Californie), puis tamisés dans un tamis de 90 µm d'ouverture (8 pouces de diamètre U.S Standard Testing Sieves, Adventec, New Berlin États-Unis). Un total de 60 kg de matériel fin obtenu a été mélangé, puis passé au séparateur à fentes (H-3966, Humbolt, Elgin États-Unis) vingt fois afin de produire un échantillon composite homogène.

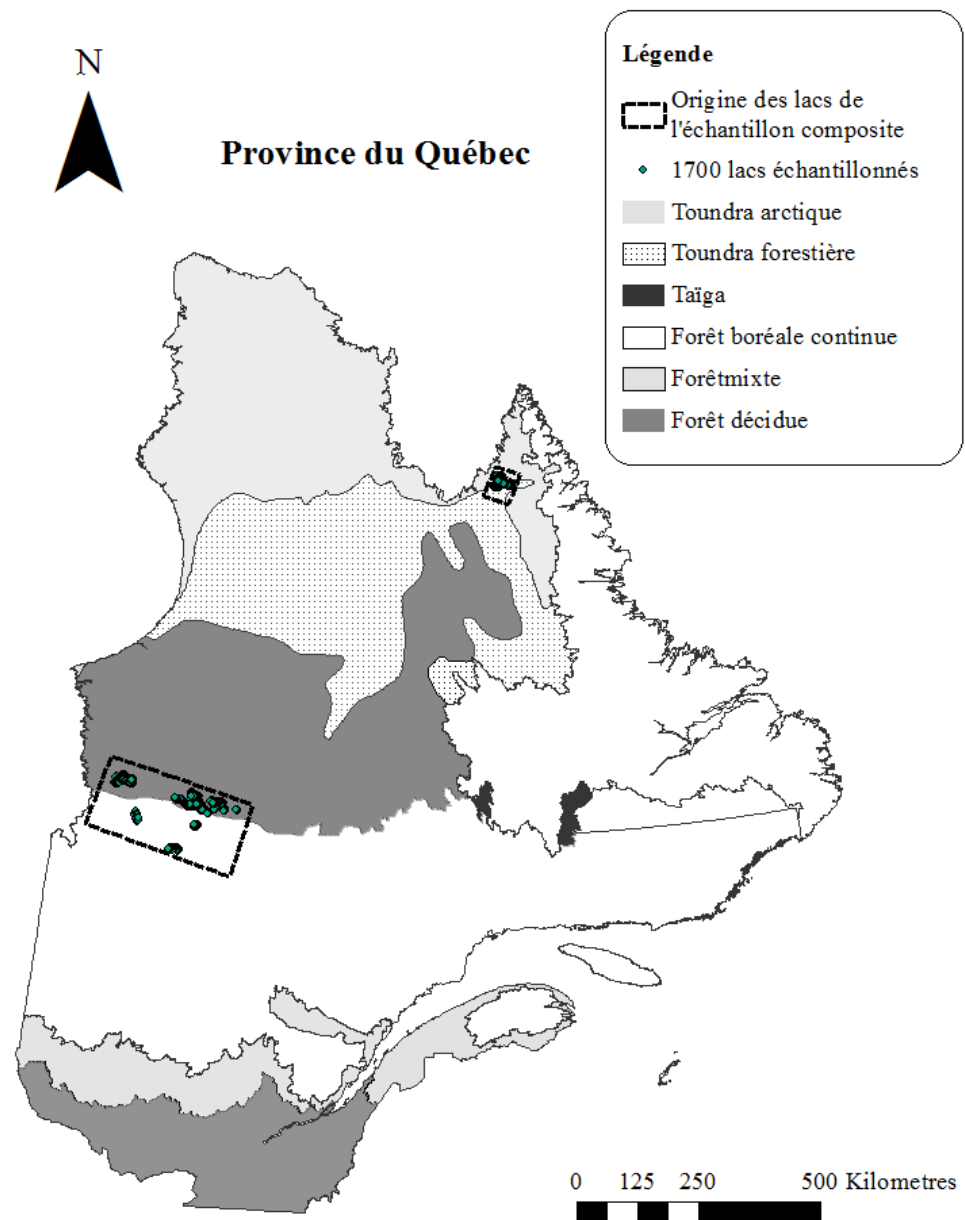


Figure 2.2. Localisation des sites d'échantillonnage recueillis au Nord du Québec, Canada, ayant servi à élaborer l'échantillon composite. Zones de végétation et domaines bioclimatiques du Québec, carte modifiée de DIF et Saucier (2001).

### 3.2 Séparation par flottation

Le protocole de séparation basé sur les méthodes de Golchin *et al.* (1994) et Zou *et al.* (2007) a été utilisé. Le polytungstate de lithium (LST) a servi comme liqueur dense pour la séparation de l'échantillon composite, où la densité de la liqueur a été le facteur à l'étude : 1,6 ; 1,8 ; 2,2 ; et 2,4 g\*cm<sup>-3</sup>. Trois répétitions ont été réalisées pour chacune des densités ajustées. Pour chacune des densités, environ 4 g d'échantillon composite a été pesé l'aide d'une balance analytique (Mettler Toledo AB54-5, Switzerland), puis a été ajouté à 40 mL de LST dans un tube à centrifugeuse de 50 mL. Le tube bien refermé a été brassé vivement une minute afin de bien intégrer l'échantillon composite à la liqueur dense. Après le mélange, l'échantillon a décanté pendant 12 heures (figure 2.3) et les particules légères en suspension dans la solution ont été récupérées avec une pipette jetable, puis filtrées en utilisant un système de filtration sous vide muni d'un entonnoir à filtration (50 mL, VWR, États-Unis) sur des filtres de 0,45 µm (OE 67, Whatman, Germany). Le tout a été par la suite rincé à l'eau déminéralisée sur le système de filtration jusqu'à ce que le liquide récupéré dans l'erlenmeyer soit clair. En second lieu, la fraction résiduelle lourde restante de la première récupération a été passée à la centrifugeuse (Clinical 200, VWR, United States) 30 minutes à une vitesse de 2655 g pour s'assurer que toutes les particules lourdes soient bien récupérées (figure 2.3). Les particules légères restantes, une fois la centrifugation réalisée, ont été rincées sur le même système de filtration, puis combinées avec la fraction légère préalablement récupérée. La fraction lourde comprend le reste des particules retrouvées au fond du tube. Les particules lourdes ont également été rincées sur le dispositif de filtration sous vide. Les deux fractions

récupérées ont été par la suite séchées pendant 24 heures dans une étuve (Thermo Scientific 664, Fisher Scientific, Marietta, États-Unis) à 70 °C, puis pesées à l'aide d'une balance analytique (Mettler Toledo AB54-5, Switzerland).

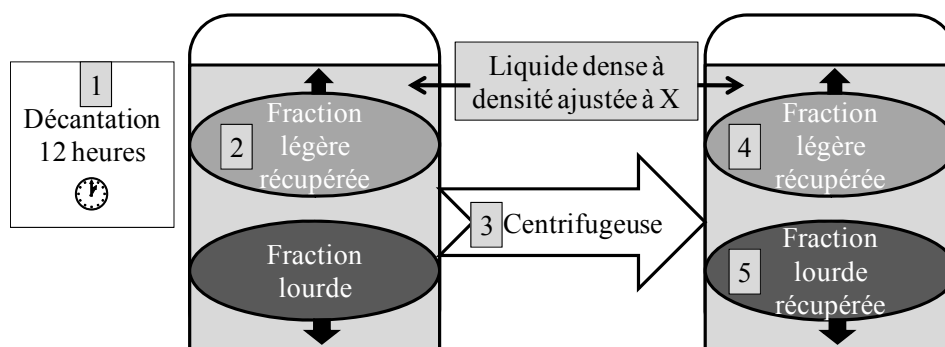


Figure 2. 3. Étapes de la séparation par flottation par la densité.

### 3.3 Analyses avec la MEB

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un MEB (EVO-MA15 HD 2013, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Göttingen, Allemagne) à pressions variables, équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) et d'un spectromètre à dispersion des énergies de xmax 150 (EDS-SDD, Oxford Instrument, Oxford, Angleterre) (Faerber 2004; Brisset 2012). Avant de réaliser les analyses à la MEB, les fractions ont été saupoudrées sur un ruban adhésif double face monté sur un support d'aluminium de 79 mm<sup>2</sup>. La tension du microscope a été fixée à 20 kV. L'ouverture de la sonde était de 1 µm et la résolution a été fixée à 2048 pixels par champ de vue. Un grossissement variant de 200 à 300 X a été utilisé. Le temps de balayage a été fixé à 800 microsecondes par pixel. Le logiciel « *Aztec Large Area mapping* » associé au MEB a permis de construire les images en électrons rétrodiffusés et les cartographies X.

### 3.4 Traitements des images

Les analyses à la MEB ont donné des images en électrons rétrodiffusés et des cartographies X qui permettaient une observation à très grande résolution (jusqu'à 4  $\mu\text{m}$ ) du contenu des fractions légères et lourdes. Quatre groupes de particules ont été identifiés : 1) les PO, 2) les PD, 3) les PM, et 4) les PNI. L'identification des quatre groupes de particules a été effectuée via un examen visuel et manuel en utilisant les images en électrons rétrodiffusés et des cartographies X.

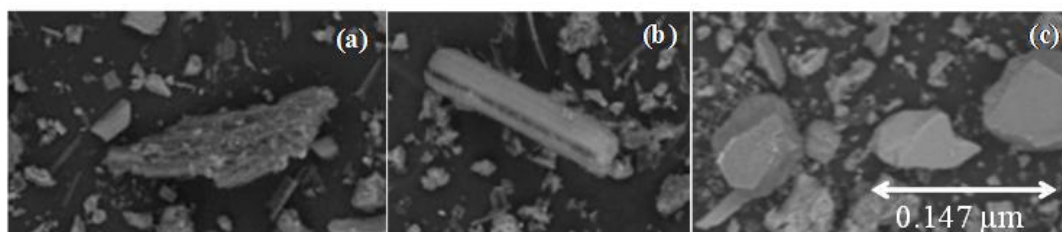


Figure 2.4. Exemple de particules des groupes retrouvées sur les images en électrons rétrodiffusés : a) organiques, b) diatomées et c) minérales.

La présence des PO dans l'échantillon composite s'explique par le fait que les sédiments lacustres sont composés de particules allochtones provenant du bassin versant et de particules autochtones qui sont formées à même le lac (Meyers et Lallier-Vergés 1999; Selley 2000). L'observation des particules organiques s'est basée sur ces deux caractéristiques : la composition chimique des particules et l'organisation cellulaire de certaines structures (figure 2.4a). La composition chimique des PO comprend principalement du carbone. Le carbone est un élément chimique léger du tableau périodique. Ainsi, en observant les images en électrons



rétrodiffusés, les PO ont été visibles dans une teinte de gris très foncé, voire presque noir. Par conséquent, les PO sont apparues exclusivement sur les cartographies X de distribution du carbone.

Les squelettes de diatomées ont été observés dans les échantillons puisque ces algues unicellulaires sont autochtones aux lacs. Les diatomées au cours de leur cycle de vie vont couler au fond du lac, pour éventuellement mourir et leur squelette siliceux y sédimenter (Smetacek 1985; Twining *et al.* 2014). L'identification des diatomées par rapport aux autres particules à la MEB a été possible puisque les squelettes des diatomées sont riches en silicium (figures 2.4b et 2.5) (Brümmer 2003) et que cet élément est facilement observable par une cartographie X (figure 2.5b). De plus, la structure des squelettes de diatomées est facilement observable en utilisant les images en électrons rétrodiffusés (figure 2.5a).

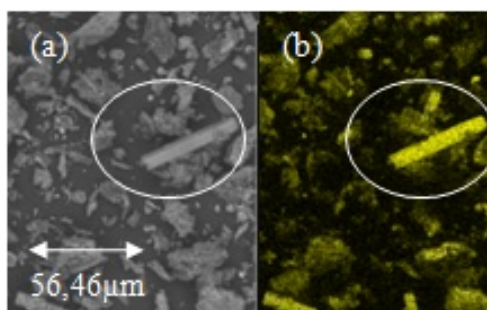


Figure 2.5. a) diatomées observées sur image électronique en électrons rétrodiffusés ; b) diatomées observées à l'aide de la cartographie X de distribution du silicium.

Le troisième groupe de particules se retrouvant dans les échantillons a inclus les PM. Dans le cas présent, les particules minérales font référence à des fragments de roches formés par un ensemble de minéraux. Les PM présentes dans les sédiments

lacustres peuvent être autochtones ou allochtones aux lacs. Les PM sont identifiables grâce à leurs caractéristiques cristallographiques qui permettent d'observer des structures géométriques organisées (figure 2.4c). Par exemple, les fractures ou les clivages s'observent sur les images en électrons rétrodiffusés de la MEB. Également, de nombreuses particules minérales contiennent des éléments chimiques ayant des masses volumiques élevées. Pour cette raison, les PM sont apparues plus claires sur les images en électrons rétrodiffusés (figure 2.4c). Les PM ont dû être minutieusement différenciées des squelettes de diatomées puisqu'il est estimé que 90 % des minéraux terrestres sont composés de silice (Brümmer 2003; Klein et Dutrow 2007). La structure amorphe de la silice formant les squelettes particuliers des diatomées a permis de faire la distinction finale entre les PM et les PD.

Le dernier groupe de particules inclus les PNI. En effet, lors de l'identification visuelle des particules, certains fragments ont eu une taille trop fine pour être identifiables à l'aide des caractéristiques des PO, de diatomées et des PM. Ces particules ont été classées comme « non identifiables ». La présence des PNI a possiblement été causée par la fragmentation des particules fragiles lors de la manipulation des échantillons ayant servi à créer l'échantillon composite.

### **3.5 Quantification des fractions identifiées**

Les images en électrons rétrodiffusées et la cartographie X du silicium de chaque fraction ont été importées dans le logiciel *ImageJ* (Schneider *et al.* 2012). L'échelle des images a été conservée à partir des échelles obtenues à la MEB. Ensuite, le module d'extension « Grid » dans le logiciel *ImageJ* a été utilisé pour

effectuer la sélection aléatoire d'une surface de 5 mm<sup>2</sup>. La surface de 5 mm<sup>2</sup> a été exportée en image au format « Joint Photographic Experts Group » (jpeg), puis importée dans le logiciel *Photoshop*®. La cartographie X a été superposée à l'image en électrons rétrodiffusés afin d'aider à l'identification des particules de diatomées. Chaque type de particules a été recouvert d'une couleur respective. Le logiciel *Photoshop*® a permis d'exporter une image distincte par groupe de particules. Donc, trois images en couleur ont été obtenues pour chacune des fractions. Par la suite, la proportion de recouvrement des types de particules a été mesurée dans le logiciel *ImageJ*. En effet, l'option de modification du seuil « Image → Adjust → Threshold » sur l'image a permis d'appliquer la fonction « *Analyse des particules* » sur chaque image. La fonction « *Analyse des particules* » a permis de mesurer la surface recouverte de toutes les particules présentes sur une image dont l'échelle est connue. Le tout a été rapporté en proportion (équation 1). La proportion de la surface recouverte par chacun des groupes de particules a été calculée ainsi :

$$\% P = \frac{Superficie_{particule}}{Superficie_{totale}} \times 100 \quad (1)$$

où % P représente la proportion des particules ; Superficie<sub>particule</sub> est la superficie du type de particules à mesurer en mm<sup>2</sup> et Superficie<sub>totale</sub> est la superficie totale recouverte par les particules en mm<sup>2</sup>. Pour les particules non identifiables, la proportion de recouvrement par ces particules a été calculée par différence (équation 2) :

$$\% NI = \frac{Superficie_{totale} - (Superficies_{O+D+M})}{Superficie_{totale}} \times 100 \quad (2)$$

où % NI représente la proportion de particules non identifiables. Les données brutes et les résultats obtenus à partir de l'équation 2 sont présentés à l'annexe 1.

#### 4 ANALYSES STATISTIQUES DES RÉSULTATS

Des analyses de variances (ANOVA) à un facteur ont été utilisées afin de traiter les données. Le facteur étudié était la densité. Les ANOVAs ont été réalisés pour chacun des types de particules. Par la suite, un test HDS de *Tukey* a été appliqué sur les ANOVAs significatives. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel statistique R (R Core Team 2016; RStudio Team 2016). Dans le logiciel R, l'affichage du résumé des résultats des données brutes a été réalisé en activant le module *Rmisc* (Ryan 2013) couplé aux modules *lattice* (Sarkar 2008) et *plyr* (Wickham 2011). La normalité et de l'homogénéité ont été vérifiées à l'aide des graphiques des résidus, de la normalité des résidus versus les prédits et des tests de Shapiro-Wilk (Royston 1982). Les graphiques des résidus et de la normalité ont été accessibles en activant le module R *ggplot2* (Wickham 2009). Les données anormales ont été transformées à l'aide du logiciel R studio. Les données de la variable Minérale de la fraction légère et Organique de la fraction lourde ont été transformées en racine carrée ( $R^2$ ) afin que ces données rencontrent les critères de normalité et d'homogénéité. De même, les données de la variable Minérale de la fraction lourde ont été transformées en logarithme base 10 ( $\log_{10}$ ). Par la suite, l'ANOVA à un

facteur a été réalisée pour chacun des types de particules. Le test HDS de *Tukey* à posteriori a été effectué pour les facteurs significatifs ( $\alpha=0,05$ ) en activant l'extension *lsmeans* et le module « *estimability* » (Russell V. 2016). Le code utilisé ainsi que les résultats obtenus dans le logiciel R Studio pour réaliser les analyses statistiques du projet de recherche sont présentés à l'annexe 2.

## 5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 5.1 Proportion des particules organiques

L'augmentation de la densité de la liqueur dense a fait diminuer significativement la proportion de particules organiques dans les fractions légères et lourdes de l'échantillon composite (tableau 2.1, figures 2.6A et 2.7A). La proportion de particules organiques contenue dans les fractions légères diminue significativement d'environ 85 % entre les densités 1,6 et 2,2 g\*cm<sup>-3</sup> (figure 2.6A). Dans les fractions lourdes, la proportion de particules organiques diminue d'environ 86 % entre la densité de 1,6 à 1,8 g cm<sup>-3</sup>. Les proportions de particules organiques mesurées dans les fractions lourdes demeurent constantes et se retrouvent près de 0 pour les densités supérieures à 1,8 g\*cm<sup>-3</sup> (figure 2.7A).

Les particules organiques de l'échantillon composite se retrouvent en suspension en plus fortes proportions si les densités du liquide sont égales ou inférieures à 1,8 g cm<sup>-3</sup> puisque les PO libres ou complexées ont une densité théorique inférieure à 2,0 g\*cm<sup>-3</sup> (Golchin *et al.* 1994). En effet, la fraction légère est généralement considérée comme un pool de MO dominé par des résidus de plantes et d'animaux en décomposition (Golchin *et al.* 1994). De plus, à des densités élevées (> 2,0 g\*cm<sup>-3</sup>), les fractions légères peuvent contenir des complexes organo-minéraux (Ferris *et al.* 1987; Pansu et Gautheyrou 2006), expliquant ainsi pourquoi on observe une diminution significative de la proportion de PO au-delà des 1,8 g\*cm<sup>-3</sup> (Figure 2.7A) ; au-delà de 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>, les PO présentes dans la fraction légères commencent à se faire « diluer » (contaminer) par les autres particules, telles que les PM et les PD.

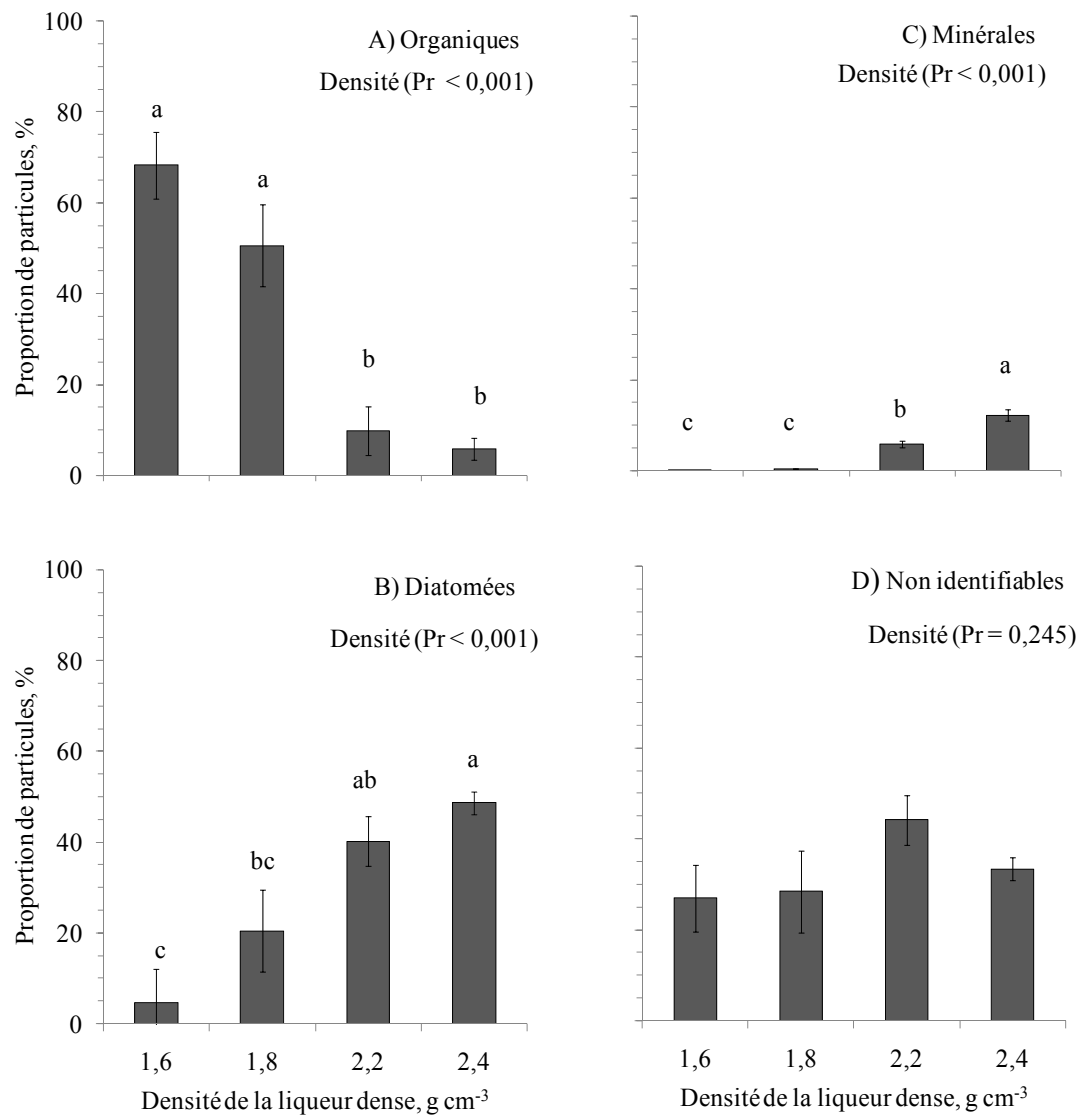


Figure 2.6. ) Proportions de PO, B) PD, C) PM et D) PNI des fractions légères en fonction de la densité. Les barres d'erreur représentent l'écart type des proportions par rapport à la moyenne. Les lettres indiquent une différence significative (HSD de *Tukey*) entre les moyennes.

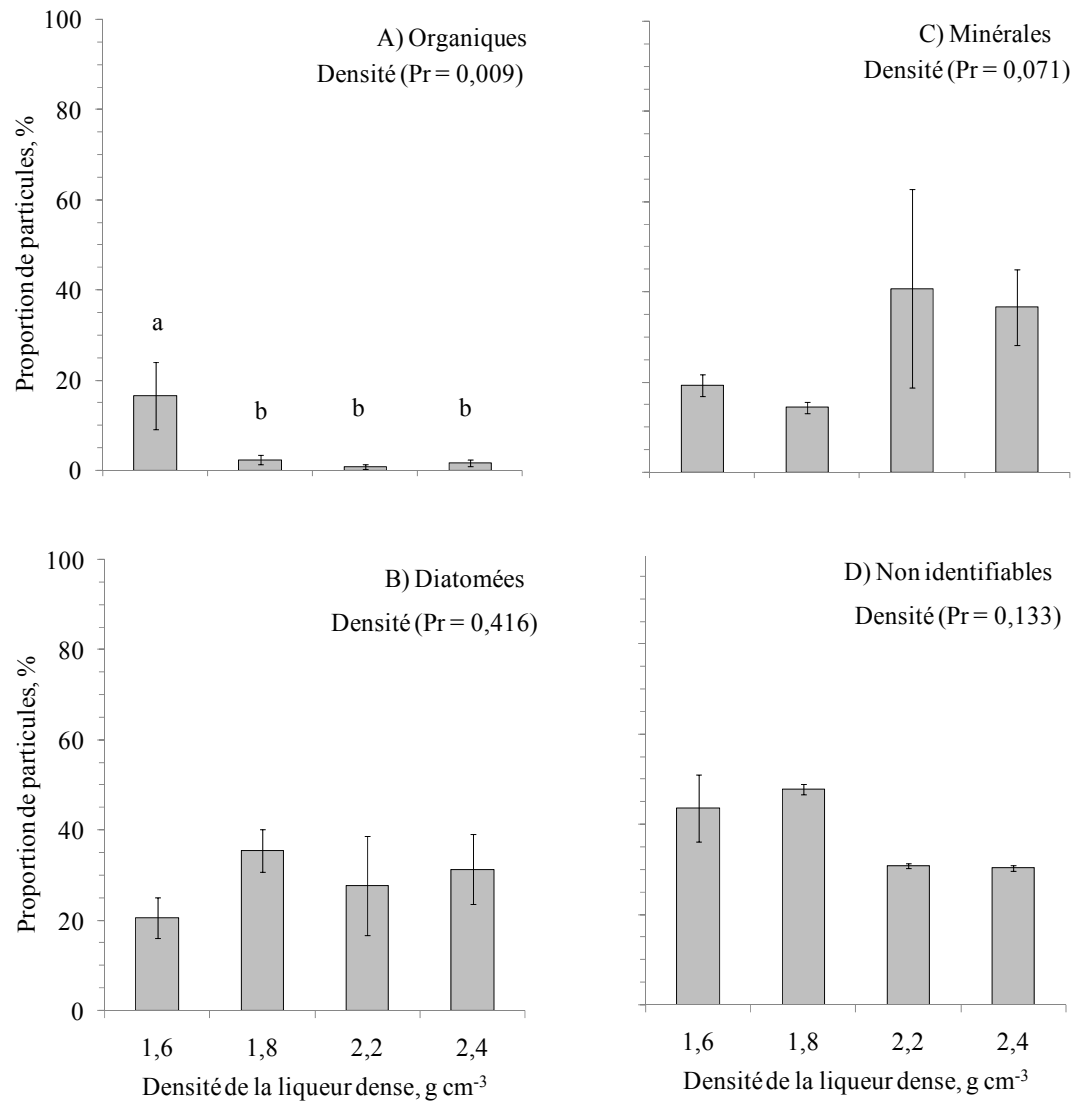


Figure 2.7. A) Proportions de PO, B) PD, C) PM et D) PNI des fractions lourdes en fonction de la densité. Les barres d'erreur représentent l'écart type des proportions par rapport à la moyenne. Les lettres indiquent une différence significative (HSD de Tukey) entre les moyennes.



Tableau 2.1. Analyses de la variance (ANOVA) pour les quatre groupes de particules issues des fractions légères et lourdes.

Fraction	Particule	Df	Somme des carrés	Moyenne des carrés	Valeur de F	Pr(>F)
Fraction légère	Organique	3	8477	2825.8	33.08	<b>7.39e-05</b>
	Diatomées	3	3517	1172	18.62	<b>0.000575</b>
	Minérales†	3	21.915	7.305	184.6	<b>1.01e-07</b>
	Non identifiable	3	541.4	180.5	1.694	0.245
Fraction lourde	Organique	3	17.639	5.88	7.739	<b>0.00946</b>
	Diatomées	3	359.9	120.0	1.067	0.416
	Minérale ††	3	0.3351	0.11171	3.444	0.0719
	Non identifiable	3	709.0	236.34	2.508	0.133

† Transformation racine carrée utilisée.

†† Transformation logarithmique utilisée.

## 5.2 Proportion des particules de diatomées

La proportion de diatomées contenue dans les fractions légères est affectée significativement par le changement de densité (tableau 2.1, figure 2.6B). En effet, la proportion de diatomées des fractions légères augmente de 45 % entre la densité de 1,6 g\*cm<sup>-3</sup> par rapport à la densité de 2,4 g\*cm<sup>-3</sup>. Malgré l'augmentation de la proportion de diatomées significative entre les densités pour les fractions légères, la séparation par densité ne semble pas bien fonctionner pour la séparation des diatomées puisqu'aucune densité ne retire complètement les diatomées des fractions lourdes (figure 2.7B). Par le fait, pour les fractions lourdes, la proportion de particules de diatomées ne diffère pas significativement entre les quatre densités investiguées (Pr = 0,416) (tableau 2.1, figure 2.7B).

L'utilisation de la méthode de séparation par flottation pour séparer les diatomées des autres particules de l'échantillon composite semble moins appropriée puisque les diatomées ont un squelette principalement composé de silice amorphe (Brümmer 2003), c'est-à-dire que la silice contenue dans les squelettes de diatomées n'a aucune structure cristalline. Elle est donc appelée silice amorphe hydratée (Brümmer 2003) et cette structure rend les squelettes de diatomées poreux (figure 2.8). La densité de la silice dépend de la structure moléculaire qu'elle prend. Également, les structures parfois poreuses des diatomées ont pu faire en sorte que les squelettes de diatomées absorbent (ou non) la liqueur dense dans leurs pores internes, et par le fait même, ce phénomène peut venir modifier leur propre masse volumique apparente. Les manipulations de l'échantillon composite, de la collecte jusqu'à la séparation, ont possiblement causé une fragmentation de certaines diatomées en particules plus fines. Chizhikova *et al.* (2013) ont observé que les diatomées de sédiments composent principalement la fraction limoneuse de taille moyenne. Ainsi, si la séparation par flottation ne permet pas d'éliminer complètement les diatomées des échantillons et qu'il est nécessaire de les éliminer, il serait alors pertinent d'envisager une séparation basée à la fois sur la densité et la taille des particules (Horowitz et Elrick 1987; Horowitz 1991; Six *et al.* 1998; Plaza *et al.* 2012).



Figure 2.8. Vue détaillée de la structure poreuse de diatomées, image en électrons rétrodiffusés.

### 5.3 Proportion de particules minérales

Dans les fractions légères, les proportions de PM sont très faibles (voire nulles) pour les densités de 1,6 et 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>, alors qu'elles augmentent significativement pour les densités de 2,2 et 2,4 g\*cm<sup>-3</sup> (tableau 2.1, figure 2.6C). De façon plus spécifique, les PM sont présentes dans des proportions inférieures à 0,5% dans les fractions légères jusqu'à une densité de 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>. La différence entre les proportions de PM aux densités 1,6 et 1,8 g\*cm<sup>-3</sup> n'est pas significative. Entre les densités de 1,8 et 2,2 g\*cm<sup>-3</sup>, il y a une augmentation significative de la proportion de PM dans les fractions légères. En effet, la proportion de PM augmente de 5 % entre les densités 1,8 et 2,2 g\*cm<sup>-3</sup>, supportant ainsi l'idée de la contamination de la fraction légère par les PM à des densités supérieures à 1,8 g\*cm<sup>-3</sup>. L'augmentation pour la fraction légère est d'environ 10 % entre les densités 1,8 et 2,4 g\*cm<sup>-3</sup>. La proportion de PM contenues dans les fractions lourdes n'est pas significativement affectée par la densité (Pr = 0.0719) (tableau 2.1, figure 2.7C).

Les PM se retrouvent en proportions supérieures dans les fractions légères lorsque la densité de la liqueur est augmentée étant donné que les minéraux ont des

densités généralement supérieures aux PO (Bigham et Sparks 1982). Une moyenne de  $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  est souvent énoncée pour les minéraux primaires (Golchin *et al.* 1994). Puisque les PO et PM peuvent former des complexes organo-minéraux (Plaza *et al.* 2012), des PM se retrouvent dans les fractions légères à des densités supérieures à  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (figure 2.6C).

#### **5.4 Proportion de particules non identifiables**

Une forte proportion de particules demeure non identifiée dans les fractions légères et lourdes (figure 2.6D et 2.7D). Les PNI ne sont toutefois pas influencées par la densité ni pour les fractions légères ( $\text{Pr} = 0,245$ ), ni pour les fractions lourdes ( $\text{Pr} = 0.133$ ) (tableau 2.1). Dans les fractions légères, il y a en moyenne 33,2 % des particules qui demeurent impossibles à identifier à l'aide des imageries obtenues avec la MEB, alors que les fractions lourdes ont en moyenne 38 % de PNI.

Les proportions élevées de PNI dans les fractions lourdes peuvent être causées par la présence des fragments trop fins de diatomées et/ou de minéraux. De plus, avec la MEB, les contrastes chimiques des cartographies X ont des influences inférieures sur les images obtenues que les contrastes topographiques causés par la rugosité et la texture des particules de l'échantillon. Ainsi, certaines particules peuvent être moins bien affichées sur les cartographies X par rapport à leur topographie et leur identification devient difficile (Brisset 2012). Il est également possible que le grossissement utilisé à la MEB est trop faible pour permettre l'identification des particules de tailles inférieures.

## 5.5 Densité optimale

La densité optimale dans une perspective d'exploration minérale, se traduit comme étant la densité du liquide dense à utiliser et qui permet d'avoir à la fois 1) la plus petite proportion possible de particules minérales mesurée dans la fraction légère (limiter les pertes minérales et donc augmenter la puissance de la méthode) et 2) la plus petite proportion possible de particules organiques présentes dans la fraction lourde (limiter la contamination et donc augmenter la robustesse de la méthode). Ainsi, en se basant sur cette définition, une densité de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  semble être la densité optimale qui permet de séparer les particules organiques des particules minérales des sédiments lacustres nordiques. En effet, la proportion de PM mesurée dans la fraction légère est très faible à une densité de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (figure 2.6C). De plus, à une densité de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , les fractions lourdes possèdent une très faible proportion (1,7 %) de PO (figure 2.7A), ce qui confirme une densité optimale à  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Toutefois, nos résultats montrent également les limites de la méthode puisque celle-ci ne semble pas parfaitement adaptée pour la séparation des PD (figures 2.6B et 2.7B). De plus, une grande proportion de particules demeure non identifiables (figures 2.6D et 2.7D).

La densité optimale obtenue dans le cadre de cette étude se rapproche de la densité optimale de  $1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  obtenue par Cerli *et al.* (2012) pour des sols de la Russie et par Paré et Bedard-Haughn (2011) pour des sols de l'Arctique canadien. Zou *et al.* (2007) ont utilisé une densité de  $2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour séparer les fractions

légères des fractions lourdes de sédiments lacustres en Chine. Toutefois, la densité optimale de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  obtenue demeure novatrice dans un contexte d'exploration minérale. En effet, nous avons développé, dans le cadre de ce projet, une méthode de séparation couplant à fois la séparation par flottation et les nouvelles technologies de la MEB. D'autres méthodes pourraient permettre de venir corroborer la densité optimale afin de séparer les PO des PM. En effet, Paré et Bedard-Haughn (2011) ont étudié le ratio carbone : azote des fractions légères et lourdes afin de déterminer la densité optimale afin de séparer les fractions lourdes et légères de sols arctiques. Également, suite au fractionnement par densité, il aurait été possible de déterminer le contenu total en carbone organique (COT) direct ou indirecte pour chaque fraction afin de déterminer la densité optimale (Bisutti *et al.* 2004). Par exemple, la perte au feu, la combustion ou l'oxydation chimique aurait pu être utilisée pour venir valider les résultats (Bisutti *et al.* 2004).

## 6 CONCLUSION

L'utilisation de la méthode de séparation par flottation avec une liqueur dense combinée à la MEB semble être appropriée pour séparer les particules organiques et minérales des sédiments lacustres boréaux. En effet, une séparation optimale a été observée à une densité de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , et ce, pour deux raisons : 1) la contamination des fractions lourdes par les PO est minimisée avec en moyenne 2,3 % de PO et 2) les pertes de particules minérales dans les fractions légères sont également minimisées avec un recouvrement par les PM moyen de 0,4 %. La méthode ne semble toutefois pas être appropriée pour la séparation des diatomées, principalement en raison de leur structure poreuse. De plus, une proportion assez importante ( $< 45 \%$ ) de PNI dans l'ensemble des échantillons suggère d'apporter une amélioration à la méthode.

Peu d'études sur la séparation physique de la MO issue des sédiments lacustres ont été publiées jusqu'à maintenant. En effet, une revue exhaustive de la littérature a permis d'évaluer que l'utilisation de la MEB couplée à la séparation par flottation est unique dans le contexte d'étude des métaux en exploration minérale et en sciences de l'environnement. Ainsi, il est difficile de comparer les résultats obtenus avec les autres études qui utilisent la séparation par flottation parce que la méthode et le protocole de recherche proposés sont nouveaux. De plus, l'étude actuelle est dans une optique d'exploration minérale, alors que les densités optimales de références recensées de la littérature sont principalement orientées vers des objectifs de production végétale.

La méthode développée dans le cadre de ce projet de recherche permettra de réaliser des mesures quantitatives à l'aide de la MEB sur les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres avec beaucoup moins d'interférence (ex : la MO retirée). Toutefois, bien que les résultats obtenus soient assez encourageants, quelques améliorations devront être apportées à la méthode. Par exemple, il serait intéressant de vérifier si l'utilisation d'un grossissement de 400 X (au lieu de 200-300 X) à la MEB se traduit par une diminution de la proportion de particules non identifiables qui actuellement représente en moyenne 35% de la surface de toutes les fractions confondues.

La MEB a permis une avancée dans l'observation directe des sédiments lacustres boréaux : il a pu être observé, dans le cadre de ce projet de recherche, que les diatomées occupent une proportion importante, c'est-à-dire une moyenne de 35 % de PD dans les fractions légères et 28% de PD dans les fractions lourdes. Cette forte proportion ne pouvant malheureusement pas être détectée, et encore moins corrigée à l'aide des extractions séquentielles couramment utilisées dans le domaine. La MEB a également permis des observations directes sur les autres composantes des sédiments lacustres telles que les fractions organiques et minérales. Ce projet ouvre plusieurs possibilités de recherche et de développement dans les domaines de l'exploration minérale et des sciences de l'environnement, ou dans toutes autres situations demandant une visualisation détaillée des sites de fixation des métaux sur les différents colloïdes minéraux et organiques.



## **7 REMERCIEMENTS**

Remerciement particulier aux partenaires financiers du projet : IOS Services Géoscientifiques inc. ainsi que le programme Mitacs Accélération. Un merci également aux départements des sciences fondamentales et des sciences appliquées (LabMaterre) de l'Université du Québec à Chicoutimi. Je remercie l'AQSSS de m'avoir permis de présenter mes résultats au cours de leur congrès annuel de l'Association québécoise de spécialistes en sciences du sol en juillet 2015. Une bourse de participation m'a été décernée par l'AQSSS ce qui m'a permis d'aller présenter mes résultats aux membres de l'AQSSS, mais également aux membres du SCSS et IUSS à Montréal. En 2016 j'ai pu présenter mes derniers résultats via une affiche résumant mon projet de recherche au congrès annuel de l'AQSSS qui se tenait à Québec. Merci également à l'ACFAS de nous avoir permis de participer à leur concours « La preuve par l'image ». L'image soumise a terminé parmi les 20 finalistes de l'année 2016 (figure 2.9).

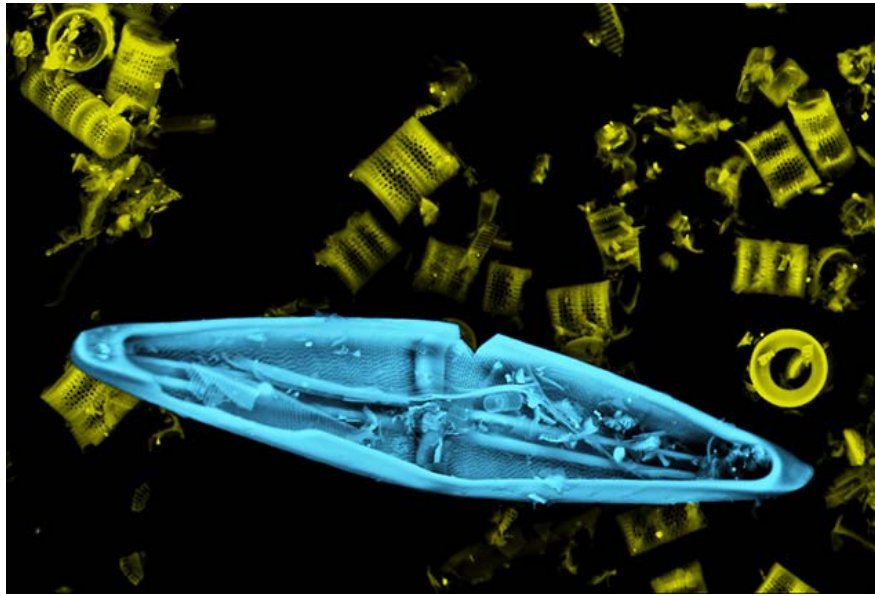


Figure 2.9. Ces silhouettes fantomatiques sont des vestiges de micro algues, les diatomées. Le spécimen en bleu, de type *Pleurosigma* sp., est rarement observé en entier dans les échantillons de sédiments provenant des lacs du Nord québécois. D'une remarquable symétrie, cette microstructure est en fait le squelette externe de l'organisme composé de silice. Les diatomées sont présentes dans presque tous les milieux aquatiques et se retrouvent donc systématiquement dans les analyses sédimentaires. Pour réaliser cet examen, une fois séchés et tamisés, les sédiments sont saupoudrés sur un ruban adhésif de carbone afin d'être scrutés au microscope électronique. L'analyse permet, entre autres, d'étudier la répartition des métaux dans les sédiments de lacs. Largeur de la diatomée principale : 186 micromètres. Microscope électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La revue de la littérature effectuée sur le sujet de la cumulation des métaux dans les sédiments lacustres a permis de mettre en évidence les nombreux aspects qui interviennent dans le processus : les facteurs physiques, chimiques et biologiques qui interagissent ensembles ainsi que les différentes phases cumulatives présentes dans les sédiments lacustres. Tous ces éléments qui entrent en compte dans la circulation des métaux à l'interface eau-sédiment complexifient la capacité de retracer la source de ces métaux. Dans l'éventualité de déterminer les types d'associations entre les métaux et les phases cumulative des sédiments lacustres selon les sources naturelles des métaux, il faudrait créer des dispositifs expérimentaux où les facteurs qui interfèrent pourraient être contrôlés. Ainsi, les phases cumulatives où se retrouvent les métaux étudiés seraient plus facilement explicables par des relations de cause à effet.

La séparation par flottation à l'aide d'une liqueur dense combinée à la MEB semble être une méthode fonctionnelle pour séparer les PO et les PM des sédiments lacustres boréaux. La séparation optimale a été effectuée à une densité de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Deux raisons permettent de conclure que la séparation était optimale à cette densité : 1) la contamination des fractions lourdes par les PO est minimisée à 2,3 % en proportion moyenne et 2) les pertes de PM dans les fractions légères sont également minimisées à cette densité puisque la proportion moyenne de PM est de 0,4 %.

Dans le cas de la séparation des PD, la méthode ne semble toutefois pas être appropriée. La proportion moyenne à une densité de  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  des PD dans les fractions légères est de 20 %. Dans les fractions lourdes, la moyenne des PD est de 35 %. Les proportions de PD demeurent élevées dans les deux fractions, ce qui permet de conclure que la séparation des PD n'est pas réalisée. Les difficultés à séparer les diatomées des autres particules vient principalement de leur structure poreuse. Peu d'études sur la séparation physique de la MO issue des sédiments lacustres ont été publiées jusqu'à maintenant. En effet, la revue de la littérature sur les sédiments lacustres a permis d'observer que l'utilisation de la MEB couplée à la séparation par flottation est unique dans le contexte d'étude de la cumulation des métaux en exploration minérale et en sciences de l'environnement. De plus, l'étude actuelle est orientée vers l'exploration minérale, alors que les densités optimales de références recensées de la littérature sont principalement orientées vers des objectifs de production végétale (science du sol).

La MEB a permis de réaliser des observations directes sur les sédiments lacustres boréaux. En effet, il a pu être observé que les diatomées occupent une place importante dans la composition des sédiments lacustres nordiques, ceci ne pouvant malheureusement pas être détecté (et encore moins corrigé) à l'aide des extractions séquentielles couramment utilisées dans le domaine. De plus, la MEB a permis des observations directes sur les autres composantes des sédiments lacustres telles que les fractions organiques et minérales. Ce projet ouvre plusieurs possibilités de recherche et de développement dans les domaines de l'exploration minérale et des sciences de l'environnement, ou dans toutes autres situations demandant une visualisation

détaillée des sites de fixation des métaux sur les différents colloïdes minéraux et organiques.

Une proportion moyenne assez importante ( $< 36\%$ ) de PNI dans l'ensemble des échantillons suggère un besoin d'amélioration de la méthode de séparation par flottation ou lors des analyses à la MEB. La comparaison des résultats obtenus dans le cadre de cette recherche avec la littérature du même sujet est complexe étant donné que la méthode et le protocole de recherche utilisés sont nouveaux. La méthode développée dans le cadre de ce projet de recherche permettra de réaliser des mesures quantitatives à l'aide de la MEB sur les phases cumulatives des métaux dans les sédiments lacustres avec beaucoup moins d'interférence (ex : la MO retirée). Toutefois, bien que les résultats obtenus soient assez encourageants, plusieurs améliorations devront être apportées.

La densité optimale aurait pu être corroborée à l'aide d'autres méthodes analytiques que celle développée et calibrée dans le cadre du présent projet. Par exemple, suite au fractionnement par densité, il aurait été possible de déterminer le contenu total en carbone organique (COT) direct ou indirecte pour chaque fractions afin de déterminer la densité optimale (Bisutti *et al.* 2004). La perte au feu, la combustion ou l'oxydation chimique aurait pu être également être utilisée pour venir valider les résultats (Bisutti *et al.* 2004).

Le fait d'avoir validé une densité optimale permettant de séparer les PO des PM dans les sédiments lacustres pourra permettre d'étudier les phases cumulatives des métaux de façon directe à la MEB. Une fois séparées, des fractions pourront être

analysées à une très grande résolution à la MEB, puis les surfaces de cumulation de différents métaux pourront être mesurées. Ainsi, la même méthode qui a été utilisée pour mesurer la proportion de la surface recouverte par les types de particules pourra être appliquée aux métaux sur les différentes phases cumulatives. Il faudra peut-être augmenter le grossissement utilisé à la MEB couplée au détecteur EDS afin de réaliser des analyses chimiques permettant d'identifier les phases cumulatives et les métaux cumulés. L'étude des phases cumulatives pourra avoir des répercussions en sciences du sol afin de mieux comprendre où se cumulent les éléments nutritifs polluants. En sciences de l'environnement, cette méthode permettrait d'étudier la biodisponibilité des métaux une fois rejetés dans les écosystèmes. Enfin, en exploration minière, la méthode pourrait aider à retracer les sources d'une anomalie d'un élément métallique d'importance économique.

## LISTE DES RÉFÉRENCES

- Adekola FA, Abdus-Salam N, Bale RB et Oladeji IO. 2010. Sequential extraction of trace metals and particle size distribution studies of Kainji Lake sediment, Nigeria. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 22 : 43-49.
- Balci N, Vardar N, Yelboga E et Karaguler NG. 2012. Bacterial community composition of sediments from artificial Lake Maslak, Istanbul, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 : 5641-5650.
- Banerjee S, Howard PH et Lande SS. 1990. General structure-vapor pressure relationships for organics. *Chemosphere*, 21 : 1173-1180.
- Berner RA. 1980. *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press.
- Bigham JM et Sparks DL. 1982. *Methods of soil analysis*. American Society of Agronomy, Madison, Wis., 1142 p.
- Bisutti I, Hilke I et Raessler M. 2004. Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 : 716-726.
- Bogner A, Jouneau PH, Thollet G, Basset D et Gauthier C. 2007. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 38 : 390-401.
- Brisset F. 2012. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, Les Ulis, 893 p.
- Brümmer F. 2003. Living inside a glass box : Silica in diatoms. Dans : Müller WEG éd. *Silicon Biomineralization: Biology — Biochemistry — Molecular Biology — Biotechnology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, p. 3-10.
- Brummer JJ, Gleeson CF et Hansuld JA. 1987. A historical perspective of exploration geochemistry in Canada — The first 30 years. *Journal of Geochemical Exploration*, 28 : 1-39.
- Calvet R. 2003. *Le sol: propriétés et fonctions*. Editions France Agricole, 455 p.
- Cambardella CA et Elliott ET. 1993. Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. *Geoderma*, 56 : 449-457.
- Cardarelli F. 2008. *Materials handbook : a concise desktop reference*. Springer, London, xxxv, 1340 p. p.

Carignan R et Nriagu JO. 1985. Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 : 1753-1764.

Censi P, Zuddas P, Randazzo LA, Saiano F, Mazzola S, Aricò P, Cuttitta A et Punturo R. 2010. Influence of dissolved organic matter on rare earth elements and yttrium distributions in coastal waters. *Chemistry and Ecology*, 26 : 123-135.

Cerli C, Celi L, Kalbitz K, Guggenberger G et Kaiser K. 2012. Separation of light and heavy organic matter fractions in soil — Testing for proper density cut-off and dispersion level. *Geoderma*, 170 : 403-416.

Chizhikova NP, Kharitonova GV, Matyushkina LA, Konovalova NS et Stenina AS. 2013. Differentiation of layered silicates and biogenic silica in meadow podbel soils of the Central Amur Lowland. *Eurasian Soil Science*, 46 : 885-896.

Christensen BT. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. Dans : Stewart B éd. *Advances in Soil Science*. Springer New York, p. 1-90.

Christensen BT. 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science*, 52 : 345-353.

Cornu S. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols. *Étude et Gestion des Sols*, 7 : 179-190.

DIF Q et Saucier J-P. 2001. Zones de végétation et domaines bioclimatiques du Québec. Ministère des ressources naturelles, Direction des inventaires forestiers, Québec, p. 1 carte.

Dorodnikov M, Kuzyakov Y, Fangmeier A et Wiesenberger GLB. 2011. C and N in soil organic matter density fractions under elevated atmospheric CO<sub>2</sub>: Turnover vs. stabilization. *Soil Biology and Biochemistry*, 43 : 579-589.

El Bilali L, Rasmussen PE, Hall GEM et Fortin D. 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 17 : 1171-1181.

Faerber J. 2004. Microscopie électronique à balayage. Microanalyse X par sonde électronique. Institut de physique et chimie des matériaux de Starstbourg, Stasbourg, 1-53 p.

Farsad F, Karbassi AR, Monavari SM, Mortazavi MS et Farshchi P. 2011. Development of a new pollution index for heavy metals in sediments. *Biological Trace Element Research*, 143 : 1828-1842.

Ferris FG, Fyfe WS et Beveridge TJ. 1987. Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment. *Chemical Geology*, 63 : 225-232.



Filgueiras AV, Lavilla I et Bendicho C. 2002a. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. p. 823-857.

Filgueiras AV, Lavilla I et Bendicho C. 2002b. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 : 823-857.

Filipek LH et Owen RM. 1979. Geochemical associations and grain-size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments. *Chemical Geology*, 26 : 105-117.

Fisher-Power LM, Cheng T et Rastghalam ZS. 2016. Cu and Zn adsorption to a heterogeneous natural sediment: Influence of leached cations and natural organic matter. *Chemosphere*, 144 : 1973-1979.

Forstner U et Wittmann GTW. 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag., New York, xviii, 486 p. p.

Förstner U. 1982. Chemical forms of metal enrichment in recent sediments. Dans : Amstutz GC, *et al.* éd., *Ore Genesis*, Springer Berlin Heidelberg, p. 191-199.

Gee GW et Bauder JW. 1986. Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods*, Agronomy monograph no 9 : 383-411.

Gibson BD, Ptacek CJ, Blowes DW et Daugherty SD. 2015. Sediment resuspension under variable geochemical conditions and implications for contaminant release. *Journal Of Soils And Sediments*, 15 : 1644-1656.

Gobeil C, Macdonald RW et Smith JN. 1999. Mercury profiles in sediments of the Arctic ocean basins. *Environmental Science & Technology*, 33 : 4194-4198.

Golchin A, Oades J, Skjemstad J et Clarke P. 1994. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. *Soil Research*, 32 : 285-309.

Gregory MR et Johnston KA. 1987. A nontoxic substitute for hazardous heavy liquid aqueous sodium polytungstate ( $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) solution *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 30 : 317-320.

Hade A. 2002. *Nos lacs : les connaître pour mieux les protéger*. 144 p.

Hawkes HE. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. Harper & Row, New York, 415 p. p.

Hawkes HE et Webb JS. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. Harper & Row, New York, 415 p. p.

- Hoffman SJ et Fletcher WK. 1981. Detailed lake sediment geochemistry of anomalous lakes on the nechako plateau, Central British Columbia — comparison of trace metal distributions in capoose and fish lakes. *Journal of Geochemical Exploration*, 14 : 221-244.
- Horowitz AJ. 1991. A primer on sediment-trace element chemistry. Lewis, Chelsea, Mich., 136 p.
- Horowitz AJ et Elrick KA. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2 : 437-451.
- Jin L, Lee CS, Ahn C-Y, Lee H-G, Lee S, Shin HH, Lim D et Oh H-M. 2017. Abundant iron and sulfur oxidizers in the stratified sediment of a eutrophic freshwater reservoir with annual cyanobacterial blooms. *Scientific Reports*, 7 : 43814.
- John B, Yamashita T, Ludwig B et Flessa H. 2005. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma*, 128 : 63-79.
- Klein C et Dutrow B. 2007. Manual of mineral science. Wiley, University of Michigan, 675 p.
- Lal R. 2006. Encyclopedia of soil science. Taylor & Francis.
- Lein Z. 1940. Les formes de liaison de l'humus avec la partie minérale des sols. *Pochvovedeniye*.
- Leopold LB et Langbein WB. 1962. U.S. Geological Survey professional paper. G.P.O.
- Lepane V, Morriset M, Viitak A, Laane M et Alliksaar T. 2010. Partitioning of metals between operational fractions in the sediment record from Lake Peipsi. *Chemistry and Ecology*, 26 : 35-48.
- Mat I, Maah MJ et Johari A. 1994. Trace metal geochemical associations in sediments from the culture-bed of *Anadara granosa*. *Marine Pollution Bulletin*, 28 : 319-323.
- Matisoff G, Wang XS et McCall PL. 1999. Biological redistribution of lake sediments by tubificid oligochaetes: *Branchiura sowerbyi* and *Limnodrilus hoffmeisteri*/Tubifex tubifex. *Journal of Great Lakes Research*, 25 : 205-219.
- Meijboom FW, Hassink J et Van Noordwijk M. 1995. Density fractionation of soil macroorganic matter using silica suspensions. *Soil Biology and Biochemistry*, 27 : 1109-1111.
- Meyers PA et Lallier-Vergés E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of late quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology*, 21 : 345-372.

- Muller B, Granina L, Schaller T, Ulrich A et Wehrli B. 2002. P, As, Sh, Mo, and other elements in sedimentary Fe/Mn layers of Lake Baikal. *Environmental Science & Technology*, 36 : 411-420.
- Mulvey T. 1962. Origins and historical development of the electron microscope. *British Journal of Applied Physics*, 13 : 197.
- Munsterman D et Kerstholt S. 1996. Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 91 : 417-422.
- Murray JW. 1975. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39 : 505-519.
- Nedwell D. 1984. The input and mineralization of organic carbon in anaerobic aquatic sediments. Dans : Marshall KC éd. *Advances in Microbial Ecology*. Springer US, p. 93-131.
- Nissenbaum A et Swaine DJ. 1976. Organic matter-metal interactions in Recent sediments: the role of humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40 : 809-816.
- Painter S, Cameron EM, Allan R et Rouse J. 1994. Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *Journal of Geochemical Exploration*, 51 : 213-246.
- Pansu M et Gautheyrou J. 2006. *Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer Berlin, Heidelberg, 993 p.
- Paré M et Bedard-Haughn A. 2011. Optimum liquid density in separation of the physically uncomplexed organic matter in Arctic soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 91 : 65-68.
- Pearson R et Truog E. 1938. Procedure for the mineralogical subdivision of soil separates by means of heavy liquid specific gravity separations. *Soil Science Society of America Journal*, 2 : 109-114.
- Peng J-f, Song Y-h, Yuan P, Cui X-y et Qiu G-l. 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161 : 633-640.
- Plaza C, Fernández JM, Pereira EIP et Polo A. 2012. A comprehensive method for fractionating soil organic matter not protected and protected from decomposition by physical and chemical mechanisms. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 40 : 134-139.
- R Core Team. 2016. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienne.
- Rasmussen PE, Villard DJ, Gardner HD, Fortescue JAC, Schiff SL et Shilts WW. 1998. Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada. *Environmental Geology*, 33 : 170-182.

- Reimann C et Garrett RG. 2005. Geochemical background—concept and reality. *Science of The Total Environment*, 350 : 12-27.
- Rogers PJ, Chatterjee AK et Aucott JW. 1990. Metallogenic domains and their reflection in regional lake sediment surveys from the Meguma Zone, southern Nova Scotia, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 39 : 153-174.
- Roland TP, Mackay H et Hughes PDM. 2015. Tephra analysis in ombrotrophic peatlands: A geochemical comparison of acid digestion and density separation techniques. *Journal of Quaternary Science*, 30 : 3-8.
- Royston P. 1982. An extension of Shapiro and Wilk's W test for normality to large samples. *Applied Statistics*, 31 : 115–124.
- RStudio Team. 2016. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, M.A.
- Ruska E. 1987. The development of the electron microscope and of electron microscopy. *Bioscience Reports*, 7 : 607.
- Russell V. L. 2016. Least-squares means: The R package lsmeans. *Journal of Statistical Software*, 69 (1) : 1-33.
- Ryan MH. 2013. Rmisc: Rmisc: Ryan Miscellaneous (R package version 1.5). Ryan M.H.
- Saeki K, Okazaki M et Matsumoto S. 1993. The chemical-phase changes in heavy-metals with drying and oxidation of the lake-sediments. *Water Research*, 27 : 1243-1251.
- Santschi P, Gaboury B, Höhener P et Buchholtz-ten Brink M. 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry*, 30 : 269-315.
- Sarkar D. 2008. *Lattice: Multivariate data visualization with R*. Springer New York, 268 p.
- Schmidt RC. 1956. Adsorption of copper, lead and zinc on some common rock forming minerals and its effect on lake sediments.
- Schneider CA, Rasband WS et Eliceiri KW. 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Meth*, 9 : 671-675.
- Selley RC. 2000. *Applied sedimentology*. Elsevier Science, London, United Kingdom, 523 p.
- Shannon RD et White JR. 1991. The selectivity of a sequential extraction procedure for the determination of iron oxyhydroxides and iron sulfides in lake-sediments. *Biogeochemistry*, 14 : 193-208.
- Sharma BK. 2007. *Environmental chemistry*. Krishna Prakashan.

Six J, Elliott E, Paustian K et Doran J. 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Science Society of America Journal*, 62 : 1367-1377.

Smetacek VS. 1985. Role of sinking in diatom life-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology*, 84 : 239-251.

Soucy A. 2016. Le Québec chiffres en main. Gouvernement du Québec, Institut de la statistique du Québec, Québec, 74 p.

Tessier A, Campbell PGC et Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 : 844-851.

Thomson EA, Luoma SN, Johansson CE et Cain DJ. 1984. Comparison of sediments and organisms in identifying sources of biologically available trace metal contamination. *Water Research*, 18 : 755-765.

Thurman EM et Malcolm RL. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 15 : 463-466.

Turchenek LW et Oades JM. 1979. Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. *Geoderma*, 21 : 311-343.

Turcotte J. 2012. Bonifier les techniques de prospection en précisant la source des métaux dans les sédiments de fond de lac. Mémoire, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 316 p.

Twining BS, Nodder SD, King AL, Hutchins DA, LeClerc GR, DeBruyn JM, Maas EW, Vogt S, Wilhelm SW et Boyd PW. 2014. Differential remineralization of major and trace elements in sinking diatoms. *Limnology and Oceanography*, 59 : 689-704.

Wang M et Wang W-X. 2008. Cadmium toxicity in a marine diatom as predicted by the cellular metal sensitive fraction. *Environmental Science & Technology*, 42 : 940.

Wickham H. 2009. *Ggplot2: Elegant graphics for data analysis*. Springer-Verlag New York.

Wickham H. 2011. The split-apply-combine strategy for data analysis. *Journal of Statistical Software*, 40(1) : 1-29.

Yuan HZ, Pan W, Zhu ZJ, Geng QF, Li PS, Xie D et Liu YH. 2015. Concentrations and bioavailability of heavy metals in sediments of riverine wetlands located in the Huaihe River watershed, China. *Clean-Soil Air Water*, 43 : 830-837.

Zhang C, Yu Z-G, Zeng G-M, Jiang M, Yang Z-Z, Cui F, Zhu M-Y, Shen L-Q et Hu L. 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73 : 270-281.

Zou X, Yuan T, Zhu Y, Zhang X, Feng S, Shen Z et Wang W. 2007. Heterogeneous distribution of copper in different grain size and density fractions of contaminated surface sediment from Nansi Lake (China). *Environmental Geology*, 51 : 813-820.

## ANNEXE 1

### PROPORTION DE PARTICULES – DONNÉES ET RÉSULTATS BRUTS

Les images obtenues à la MEB ainsi que les images traitées dans IMAGEJ sont incluses sur le DVD déposé avec le présent mémoire pour des fins de consultations.

#Éch.	Fraction	Dens. g*cm <sup>-3</sup>	PO mm <sup>2</sup>	PD mm <sup>2</sup>	PM mm <sup>2</sup>	Non- identifiées mm <sup>2</sup>	Superficie totale mm <sup>2</sup>	Organiq ues %	Diatomé es %	Minéraux %	Non- ident. %	Total %
A	Légère	1,60	1,7361	0,0867	0,0000	0,5408	2,3637	73,4496	3,6696	0,0000	22,8808	100,0
B	Légère	1,60	1,7041	0,1055	0,0025	0,4609	2,2730	74,9689	4,6433	0,1094	20,2784	100,0
C	Légère	1,60	1,0360	0,1085	0,0000	0,6971	1,8415	56,2563	5,8918	0,0000	37,8518	100,0
D	Légère	1,80	1,1767	0,1888	0,0042	0,4344	1,8041	65,2219	10,4660	0,2344	24,0777	100,0
E	Légère	1,80	1,0425	0,4122	0,0114	0,8957	2,3619	44,1378	17,4535	0,4830	37,9257	100,0
F	Légère	1,80	0,7508	0,5976	0,0085	0,4199	1,7768	42,2563	33,6350	0,4794	23,6292	100,0
J	Légère	2,20	0,4183	0,9470	0,1152	0,7627	2,2431	18,6495	42,2158	5,1338	34,0009	100,0
K	Légère	2,20	0,0873	0,5527	0,0843	0,8570	1,5813	5,5187	34,9544	5,3329	54,1939	100,0
L	Légère	2,20	0,0979	0,8162	0,1299	0,8310	1,8750	5,2233	43,5310	6,9271	44,3186	100,0
M	Légère	2,40	0,0518	0,3633	0,0835	0,1230	0,6216	8,3391	58,4429	13,4336	19,7844	100,0
N	Légère	2,40	0,1134	0,7493	0,1581	0,5471	1,5678	7,2332	47,7890	10,0849	34,8928	100,0
O	Légère	2,40	0,0127	0,2804	0,0908	0,3217	0,7055	1,7947	39,7370	12,8762	45,5921	100,0
A	Lourde	1,60	0,3379	0,1823	0,2042	0,6000	1,3245	25,5120	13,7672	15,4159	45,3049	100,0
B	Lourde	1,60	0,2344	0,2685	0,2700	0,4476	1,2204	19,2062	21,9977	22,1228	36,6734	100,0
C	Lourde	1,60	0,0517	0,2736	0,2113	0,5048	1,0414	4,9638	26,2687	20,2923	48,4752	100,0
D	Lourde	1,80	0,0470	0,4651	0,2578	0,8757	1,6456	2,8582	28,2620	15,6671	53,2126	100,0
E	Lourde	1,80	0,0607	0,6234	0,2531	0,7379	1,6751	3,6242	37,2157	15,1118	44,0483	100,0
F	Lourde	1,80	0,0076	0,4810	0,1420	0,5351	1,1657	0,6552	41,2610	12,1815	45,9023	100,0
J	Lourde	2,20	0,0000	0,2151	1,6370	0,2856	2,1377	0,0000	10,0614	76,5763	13,3623	100,0
K	Lourde	2,20	0,0202	0,6509	0,4823	0,7937	1,9471	1,0390	33,4284	24,7709	40,7617	100,0

#Éch.	Fraction	Dens. g*cm <sup>-3</sup>	PO mm <sup>2</sup>	PD mm <sup>2</sup>	PM mm <sup>2</sup>	Non- identifiées mm <sup>2</sup>	Superficie totale mm <sup>2</sup>	Organiq ues %	Diatomé es %	Minéraux %	Non- ident. %	Total %
L	Lourde	2,20	0,0283	0,8241	0,4319	0,7923	2,0767	1,3644	39,6857	20,7962	38,1538	100,0
M	Lourde	2,40	0,0221	0,4370	0,8544	0,8073	2,1207	1,0418	20,6052	40,2878	38,0651	100,0
N	Lourde	2,40	0,0521	0,5761	0,8571	0,3694	1,8547	2,8072	31,0625	46,2148	19,9154	100,0
O	Lourde	2,40	0,0266	0,8774	0,4777	0,6777	2,0593	1,2903	42,6071	23,1945	32,9081	100,0
Moy1,6	Légère	1,60	1,4921	0,1003	0,0008	0,5663	2,1594	68,2250	4,7349	0,0365	27,0037	Légère
Moy1,8	Légère	1,80	0,9900	0,3996	0,0081	0,5833	1,9809	50,5387	20,5182	0,3990	28,5442	Légère
Moy2,2	Légère	2,20	0,2012	0,7720	0,1098	0,8169	1,8998	9,7972	40,2337	5,7979	44,1711	Légère
Moy2,4	Légère	2,40	0,0593	0,4643	0,1108	0,3306	0,9650	5,7890	48,6563	12,1316	33,4231	Légère
Moy1,6	Lourde	1,60	0,2080	0,2415	0,2285	0,5175	1,1954	16,5607	20,6779	19,2770	43,4845	Lourde
Moy1,8	Lourde	1,80	0,0385	0,5232	0,2177	0,7162	1,4955	2,3792	35,5796	14,3201	47,7211	Lourde
Moy2,2	Lourde	2,20	0,0162	0,5634	0,8504	0,6239	2,0538	0,8011	27,7251	40,7145	30,7592	Lourde
Moy2,4	Lourde	2,40	0,0336	0,6302	0,7297	0,6181	2,0116	1,7131	31,4250	36,5657	30,2962	Lourde
STDV1,6	Légère	1,60	0,2795	0,0083	0,0010	0,0849	0,1973	7,3489	0,7877	0,0447	6,7065	Légère
STDV1,8	Légère	1,80	0,1539	0,1447	0,0026	0,1914	0,2335	9,0162	8,4037	0,1008	5,7471	Légère
STDV2,2	Légère	2,20	0,1330	0,1420	0,0164	0,0344	0,2345	5,4219	3,2662	0,6950	7,1399	Légère
STDV2,4	Légère	2,40	0,0359	0,1769	0,0291	0,1500	0,3704	2,4771	6,6348	1,2687	9,1687	Légère
STDV1,6	Lourde	1,60	0,1025	0,0362	0,0255	0,0545	0,1012	7,4433	4,4932	2,4514	4,3189	Lourde
STDV1,8	Lourde	1,80	0,0195	0,0617	0,0464	0,1211	0,2022	1,0899	4,7038	1,3243	3,4262	Lourde
STDV2,2	Lourde	2,20	0,0103	0,2219	0,4820	0,2071	0,0688	0,5039	11,0407	22,0057	10,6933	Lourde
STDV2,4	Lourde	2,40	0,0114	0,1592	0,1544	0,1591	0,0985	0,6757	7,7820	8,4521	6,6132	Lourde



## ANNEXE 2

### FRACTIONS LÉGÈRES : CODE R ET RÉSULTATS BRUTS DES ANOVAS

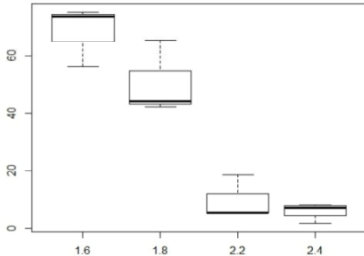
Tableau A.1. Résumé des tests de normalité sur les données brutes et transformées pour les variables des fractions légères.

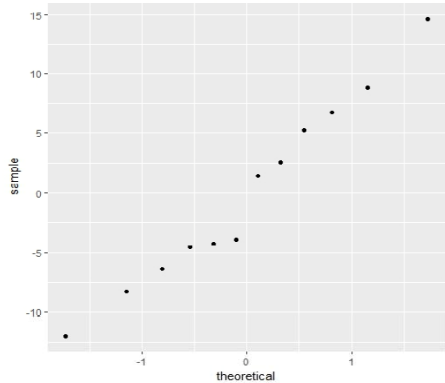
Fraction	Particule	Df	Somme des carrés	Moyenne des carrés	Valeur de F	Pr(>F)
Fraction légère	Organique	3	8477	2825.8	33.08	<b>7.39e-05</b>
	Diatomées	3	3517	1172	18.62	<b>0.000575</b>
	Minérales†	3	21.915	7.305	184.6	<b>1.01e-07</b>
	Non identifiable	3	541.4	180.5	1.694	0.245

† Transformation racine carrée utilisée.

†† Transformation logarithmique utilisée.

Tableau A.2. Fractions légères, particules organiques : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																								
Attacher la base de données	<i>attach(Stat_Legeres)</i>	NA																								
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																								
Affichage des graphiques en boîtes pour Organiques en fonction du facteur densité	<i>boxplot(Org~Dens)</i>																									
Définition de la variable AnalyseORG contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Org	<i>AnalyseOrgLeg&lt;-aov(Org~Dens)</i> <i>summary(AnalyseOrgLeg)</i>	<table><thead><tr><th></th><th>S</th><th>M</th><th>F</th><th>P</th><th></th></tr><tr><th></th><th>f</th><th>um Sq</th><th>ean Sq</th><th>value</th><th>r(&gt;F)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td>8477</td><td>2825.8</td><td>33.08</td><td>7.39e-05</td><td>***</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>683</td><td>85.4</td><td></td><td></td><td></td></tr></tbody></table>		S	M	F	P			f	um Sq	ean Sq	value	r(>F)	Dens	8477	2825.8	33.08	7.39e-05	***	Residuals	683	85.4			
	S	M	F	P																						
	f	um Sq	ean Sq	value	r(>F)																					
Dens	8477	2825.8	33.08	7.39e-05	***																					
Residuals	683	85.4																								

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																																										
Test a posteriori de Tukey pour la variable Org (Si Anova significative)	<pre>TestApostOrgLeg&lt;- lsmeans(AnalyseOrgLeg,~Dens) cld(TestApostOrgLeg,alpha=0.05,ad just="tukey")</pre>	<table><tr><th></th><th>lsmean</th><th>SE</th><th>f</th><th>lower.CL</th><th>upper.CL</th><th>Group</th></tr><tr><td>Dens</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>2,4</td><td>5.789015</td><td>5.335907</td><td>8</td><td>-11.24974</td><td>22.82777</td><td>1</td></tr><tr><td>1,2</td><td>9.797191</td><td>5.335907</td><td>8</td><td>-7.24156</td><td>26.83594</td><td>1</td></tr><tr><td>1,8</td><td>50.538691</td><td>5.335907</td><td>8</td><td>33.49994</td><td>67.57744</td><td>2</td></tr><tr><td>1,6</td><td>68.224964</td><td>5.335907</td><td>8</td><td>51.18621</td><td>85.26371</td><td>2</td></tr></table>		lsmean	SE	f	lower.CL	upper.CL	Group	Dens							2,4	5.789015	5.335907	8	-11.24974	22.82777	1	1,2	9.797191	5.335907	8	-7.24156	26.83594	1	1,8	50.538691	5.335907	8	33.49994	67.57744	2	1,6	68.224964	5.335907	8	51.18621	85.26371	2
	lsmean	SE	f	lower.CL	upper.CL	Group																																						
Dens																																												
2,4	5.789015	5.335907	8	-11.24974	22.82777	1																																						
1,2	9.797191	5.335907	8	-7.24156	26.83594	1																																						
1,8	50.538691	5.335907	8	33.49994	67.57744	2																																						
1,6	68.224964	5.335907	8	51.18621	85.26371	2																																						
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Organiques	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseOrgLeg))</pre> <p>Shapiro-Wilk normality test</p> <p>data: resid(AnalyseOrgLeg)</p>	W = 0.96843, p-value = 0.8937																																										
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Organiques afin de vérifier de la normalité	<pre>PlotNorOrgLeg&lt;- ggplot(AnalyseOrgLeg,aes(sample=.res id))+stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Organiques - Fractions légères")</pre> <p>PlotNorOrgLeg</p>	<p>Graphique Q-Q pour les résidus - Organiques - Fractions l</p> 																																										

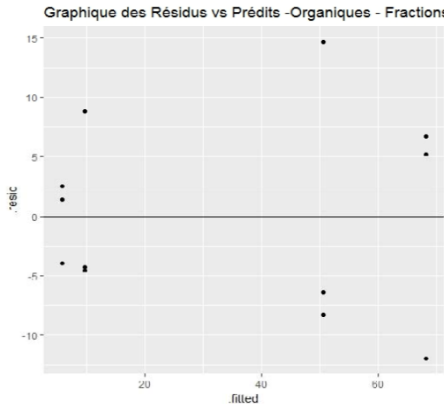
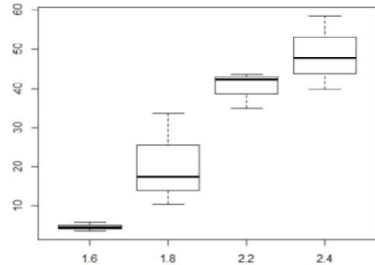
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de l'homogénéité de la variance	<pre> PlotHomOrgLeg&lt;- ggplot(AnalyseOrgLeg,aes(x=.fitted, y=.resid))+ ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits -Organiques - Fractions légères")+ geom_point()+ geom_hline(yintercept = 0)  PlotHomOrgLeg </pre>	

Tableau A.3. Fractions légères, particules de diatomées : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																		
Attacher la base de données	<i>attach(Stat_Legeres)</i>	NA																		
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																		
Affichage des graphiques en boîtes pour Diatomées en fonction du facteur densité	<i>boxplot(Diat~Dens)</i>																			
Définition de la variable AnalyseDIAT contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Diatomées	<i>AnalyseDiatLeg&lt;-aov(Diat~Dens)</i> <i>summary(AnalyseDiatLeg)</i>	<table><thead><tr><th></th><th>f</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F value</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td></td><td>3517</td><td>1172</td><td>18.62</td><td>0.000575 **</td></tr><tr><td>Residuals</td><td></td><td>504</td><td>63</td><td></td><td></td></tr></tbody></table> <p>Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1</p>		f	SumSq	MeanSq	F value	Pr(>F)	Dens		3517	1172	18.62	0.000575 **	Residuals		504	63		
	f	SumSq	MeanSq	F value	Pr(>F)															
Dens		3517	1172	18.62	0.000575 **															
Residuals		504	63																	

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																																			
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Diatomées Shapiro-Wilk normality tes	shapiro.test(resid(AnalyseDiatLeg)) data: resid(AnalyseDiatLeg)	W = 0.9562, p-value = 0.7286																																			
Test a posteriori de Tukey pour la variable Diatomées	>TestApostDiatLeg<- lsmeans(AnalyseDiatLeg,~Dens) >cld(TestApostDiatLeg,alpha=0.05,adjust="tukey")	<table><thead><tr><th>Dens</th><th>lsmean</th><th>SE</th><th>df</th><th>lower.CL</th><th>upper.CL</th><th>group</th></tr></thead><tbody><tr><td>1.6</td><td>4.734903</td><td>4.581342</td><td>8</td><td>-9.894351</td><td>19.36416</td><td>1</td></tr><tr><td>1.8</td><td>20.518179</td><td>4.581342</td><td>8</td><td>5.888926</td><td>35.14743</td><td>12</td></tr><tr><td>2.2</td><td>40.233740</td><td>4.581342</td><td>8</td><td>25.604486</td><td>54.86299</td><td>23</td></tr><tr><td>2.4</td><td>48.656309</td><td>4.581342</td><td>8</td><td>34.027055</td><td>63.28556</td><td>3</td></tr></tbody></table>	Dens	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	group	1.6	4.734903	4.581342	8	-9.894351	19.36416	1	1.8	20.518179	4.581342	8	5.888926	35.14743	12	2.2	40.233740	4.581342	8	25.604486	54.86299	23	2.4	48.656309	4.581342	8	34.027055	63.28556	3
Dens	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	group																															
1.6	4.734903	4.581342	8	-9.894351	19.36416	1																															
1.8	20.518179	4.581342	8	5.888926	35.14743	12																															
2.2	40.233740	4.581342	8	25.604486	54.86299	23																															
2.4	48.656309	4.581342	8	34.027055	63.28556	3																															

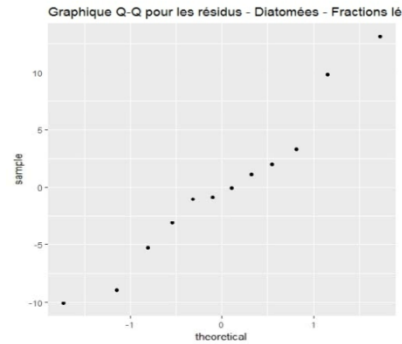
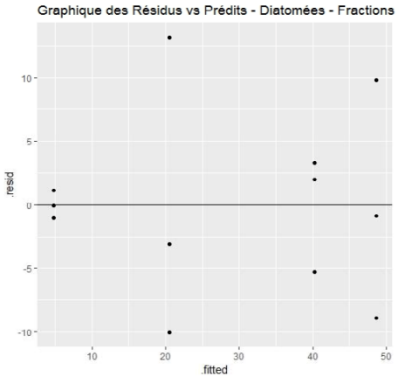
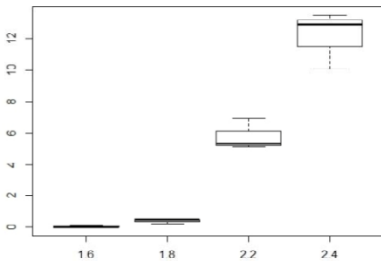
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Diatomées transformée et Affichage du graphique	<pre> PlotNorDiatLeg&lt;- ggplot(AnalyseDiatLeg,aes(sample=.res id))+stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Diatomées - Fractions légères") &gt;PlotNorDiatLeg </pre>	 <p>Graphique Q-Q pour les résidus - Diatomées - Fractions légères</p>
Vérification de l'homogénéité de la variance	<pre> &gt;PlotHomDiatLeg&lt;- ggplot(AnalyseDiatLeg,aes(x=.fitted, y=.resid))+ + ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Diatomées - Fractions légères")+ + geom_point()+ + geom_hline(yintercept = 0) PlotHomDiatLeg </pre>	 <p>Graphique des Résidus vs Prédits - Diatomées - Fractions légères</p>

Tableau A.4. Fractions légères, particules minérales : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																					
Attacher la base de données	<i>attach(Stat_Legeres)</i>	NA																					
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																					
Affichage des graphiques en boîtes pour Minérales en fonction du facteur densité	<i>boxplot(Minerales~Dens)</i>																						
Définition de la variable Minérale contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Minérales	<i>AnalyseMinLeg&lt;-aov(Minerales~Dens)</i> <i>summary(AnalyseMinLeg)</i>	<table><tr><th></th><th>Df</th><th>Sum Sq</th><th>Mean Sq</th><th>F</th><th>value</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>289.90</td><td>96.63</td><td></td><td>91.82</td><td>1.54e-06 ***</td></tr><tr><td>R esiduals</td><td>8</td><td>.42</td><td>.05</td><td>1</td><td></td><td></td></tr></table> <p>Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1</p>		Df	Sum Sq	Mean Sq	F	value	Pr(>F)	Dens	3	289.90	96.63		91.82	1.54e-06 ***	R esiduals	8	.42	.05	1		
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F	value	Pr(>F)																	
Dens	3	289.90	96.63		91.82	1.54e-06 ***																	
R esiduals	8	.42	.05	1																			



Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																					
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Minérales	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseMinLeg))</pre> Shapiro-Wilk normality test  data: resid(AnalyseMinLeg)	W = 0.90931, p-value = 0.209																					
Transformation des valeurs pour la variable Minérales : Racine carrée	<pre>MinSqrt&lt;-sqrt(Minerales)</pre> #Inspection des data <pre>str(MinSqrt)</pre>	num [1:12] 0.01 0.331 0.01 0.484 0.695 ..																					
Anova pour la variable MineralesLog	<pre>AnalyseMinLegSqrt&lt;-</pre> <pre>aov(MinSqrt~Dens)</pre> <pre>summary(AnalyseMinLegSqrt)</pre>	<table><thead><tr><th></th><th>Df</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F</th><th>value</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>21.915</td><td>7.305</td><td></td><td>184.6</td><td>1.01e07 ***</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>0.316</td><td>.040</td><td></td><td></td><td></td></tr></tbody></table> Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1		Df	SumSq	MeanSq	F	value	Pr(>F)	Dens	3	21.915	7.305		184.6	1.01e07 ***	Residuals	8	0.316	.040			
	Df	SumSq	MeanSq	F	value	Pr(>F)																	
Dens	3	21.915	7.305		184.6	1.01e07 ***																	
Residuals	8	0.316	.040																				

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																																			
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Minérales transformée en racine carrée	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseMinLegSqrt))</pre> <p>Shapiro-Wilk normality test</p> <p>data: resid(AnalyseMinLegSqrt)</p>	<p>W = 0.92248, p-value = 0.3071</p>																																			
Test a posteriori de Tukey pour la variable Minérale transformée racine carrée	<pre>TestApostMinLegSqrt&lt;- lsmeans(AnalyseMinLegSqrt,~Dens) cld(TestApostMinLegSqrt, alpha=0.05,adjust="tukey")</pre>	<table><tr><th>Dens</th><th>lsmean</th><th>SE</th><th>df</th><th>lower.CL</th><th>upper.CL</th><th>group</th></tr><tr><td>1.6</td><td>0.1169257</td><td>0.1148351</td><td>8</td><td>-0.2497685</td><td>0.4836200</td><td>1</td></tr><tr><td>1.8</td><td>0.6238583</td><td>0.1148351</td><td>8</td><td>0.2571641</td><td>0.9905525</td><td>1</td></tr><tr><td>2.2</td><td>2.4023430</td><td>0.1148351</td><td>8</td><td>2.0356488</td><td>2.7690372</td><td>2</td></tr><tr><td>2.4</td><td>3.4764016</td><td>0.1148351</td><td>8</td><td>3.1097073</td><td>3.8430958</td><td>3</td></tr></table> <p>Confidence level used: 0.95</p> <p>Conf-level adjustment: sidak method for 4 estimates</p> <p>P value adjustment: tukey method for comparing a family of 4 estimates</p> <p>significancelevelused: alpha = 0.05</p>	Dens	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	group	1.6	0.1169257	0.1148351	8	-0.2497685	0.4836200	1	1.8	0.6238583	0.1148351	8	0.2571641	0.9905525	1	2.2	2.4023430	0.1148351	8	2.0356488	2.7690372	2	2.4	3.4764016	0.1148351	8	3.1097073	3.8430958	3
Dens	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	group																															
1.6	0.1169257	0.1148351	8	-0.2497685	0.4836200	1																															
1.8	0.6238583	0.1148351	8	0.2571641	0.9905525	1																															
2.2	2.4023430	0.1148351	8	2.0356488	2.7690372	2																															
2.4	3.4764016	0.1148351	8	3.1097073	3.8430958	3																															

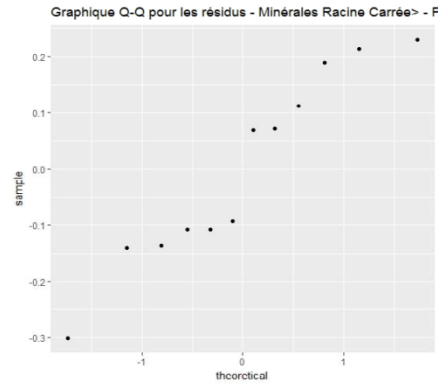
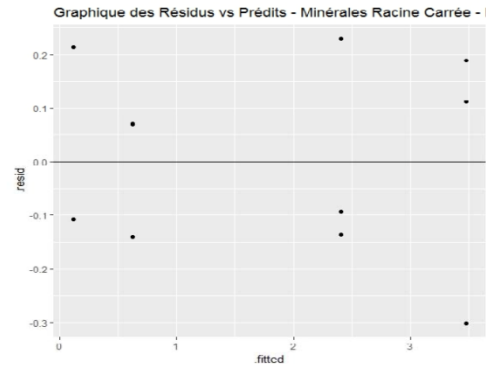
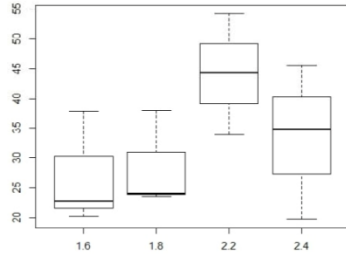
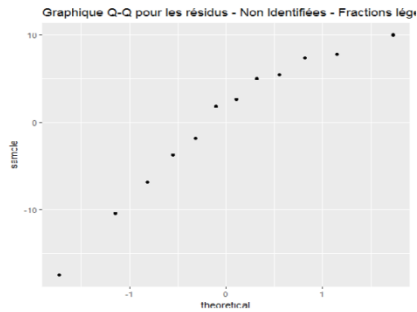
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Minérales transformée en racine carrée	<pre> PlotNorMinLegSqrt&lt;- ggplot(AnalyseMinLegSqrt,aes(sample =.resid))+stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Minérales Racine Carrée&gt; - Fractions légères") #Affichage du graphique PlotNorMinLegSqrt </pre>	
Vérification de l'homogénéité de la variance	<pre> PlotHomMinLegSqrt&lt;- ggplot(AnalyseMinLegSqrt,aes(x=.fitted, y=.resid))+ + ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Minérales Racine Carrée - Fractions légères")+ + geom_point()+ + geom_hline(yintercept = 0) &gt; #Affichage du graphique &gt;PlotHomMinLegSqrt </pre>	

Tableau A.5. Fractions légères, particules non identifiable : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																		
Attacher la base de données	<i>attach(Stat_Legeres)</i>	NA																		
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																		
Affichage des graphiques en boîtes pour Non identifiables en fonction du facteur densité	<i>boxplot(NonId*Dens)</i>																			
Définition de la variable AnalyseORG contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Non-identifiable	<i>AnalyseNonIdLeg&lt;-aov(NonId~Dens)</i> <i>summary(AnalyseNonIdLeg)</i>	<table><tr><th></th><th>Df</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>541.4</td><td>180.5</td><td>1,694</td><td>0.245</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>852,2</td><td>106.5</td><td></td><td></td></tr></table>		Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)	Dens	3	541.4	180.5	1,694	0.245	Residuals	8	852,2	106.5		
	Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)															
Dens	3	541.4	180.5	1,694	0.245															
Residuals	8	852,2	106.5																	

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Non identifiables	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseNonId))</pre> <p>Shapiro-Wilk normality test</p> <p>data: resid(AnalyseNonId)</p>	<p>W = 0.92985, p-value = 0.3786</p>
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Non identifiables	<pre>PlotNorNonId&lt;- ggplot(AnalyseNonId,aes(sample=.resid ))+stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Non identifiés- Fractions lourdes") &gt;PlotNorNonId</pre>	

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Résidus vs Prédits pour la variable Non identifiables des fractions légères	<pre> PlotHomNonId&lt;- ggplot(AnalyseNonId,aes(x=.fitted, y=.resid))+ + ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Non identifiées - Fractions lourdes")+ + geom_point()+ + geom_hline(yintercept = 0) &gt;PlotHomNonId </pre>	
Détacher la base de données du logiciel R Studio	<pre>detach(Stat_Lourdes)</pre>	NA

## FRACTIONS LOURDES : CODE R ET RÉSULTATS BRUTS DES ANOVAS

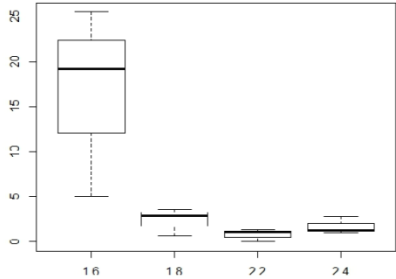
Tableau A.6. Résumé des tests de normalité sur les données brutes et transformées pour les variables des fractions lourdes.

Fraction	Particule	Df	Somme des carrés	Moyenne des carrés	Valeur de F	Pr(>F)
Fraction lourde	Organique	3	17.639	5.88	7.739	<b>0.00946</b>
	Diatomées	3	359.9	120.0	1.067	0.416
	Minérale ††	3	0.3351	0.11171	3.444	0.0719
	Non identifiable	3	709.0	236.34	2.508	0.133

† Transformation racine carrée utilisée.

†† Transformation logarithmique utilisée.

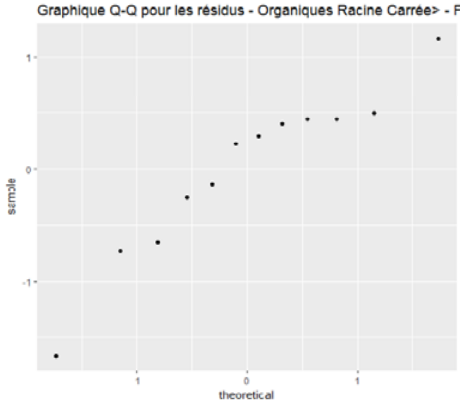
Tableau A.7. Fractions lourdes, particules organiques : Liste d’opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																					
Attacher la base de données	<i>attach("Stat_Lourdes")</i>	NA																					
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																					
Affichage des graphiques en boîtes pour Organiques en fonction du facteur densité	<i>boxplot(Org~Dens)</i>																						
Définition de la variable AnalyseORG contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Org	<i>AnalyseOrg&lt;-aov(Org~Dens)</i> <i>summary(AnalyseOrg)</i>	<table><tr><th></th><th>Df</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F</th><th>Pr(&gt;F)</th><th></th></tr><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>505.3</td><td>168.42</td><td>5.879</td><td>0.0202</td><td>*</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>229.2</td><td>28.65</td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <p>Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1</p>		Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)		Dens	3	505.3	168.42	5.879	0.0202	*	Residuals	8	229.2	28.65			
	Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)																		
Dens	3	505.3	168.42	5.879	0.0202	*																	
Residuals	8	229.2	28.65																				



Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Organiques	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseOrg)) Shapiro-Wilk normality test data: resid(AnalyseOrg)</pre>	W = 0.80231, p-value = 0.009954 ( $< \alpha$ )
Transformation des valeurs pour la variable Organiques : Racine carré	<pre>OrgSqrt&lt;-sqrt(Org) str(OrgSqrt)</pre>	num [1:12] 5.05 4.38 2.23 1.69 1.9 ...

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
ANOVA de la variable Organiques transformée en racine carrée	AnalyseOrgLourdSqrt<- aov(OrgSqrt~Dens) summary(AnalyseOrgLourdSqrt)	
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Org transformée en racine carrée	shapiro.test(resid(AnalyseOrgLourdSqrt))  Shapiro-Wilk normality test data: resid(AnalyseOrgLourdSqrt)	

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																																																	
Test a posteriori de Tukey pour la variable Organique transformée	<pre>TestApostOrgSqrt&lt;- lsmeans(AnalyseOrgLourdSqrt,~Dens) &gt;cld(TestApostOrgSqrt, alpha=0.05,adjust="tukey")</pre>	<table><thead><tr><th></th><th>lsmean</th><th>SE</th><th>df</th><th>lower.CL</th><th>upper.CL</th><th>.group</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td>3.8871322</td><td>0.5032474</td><td>8</td><td>2.2801502</td><td>5.494114</td><td>2</td></tr><tr><td>1.6</td><td>1.4679405</td><td>0.5032474</td><td>8</td><td>-</td><td>3.074922</td><td>1</td></tr><tr><td>1.8</td><td>0.7292344</td><td>0.5032474</td><td>8</td><td>0.1390415</td><td>2.336216</td><td>1</td></tr><tr><td>2.2</td><td></td><td></td><td></td><td>0.8777476</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2.4</td><td>1.2773622</td><td>0.5032474</td><td>8</td><td>-</td><td>2.884344</td><td>1</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>0.3296198</td><td></td><td></td></tr></tbody></table> <p>Confidence level used: 0.95 Conf-level adjustment: sidak method for 4 estimates P value adjustment: tukey method for comparing a family of 4 estimates significancelevelused: alpha = 0.05</p>		lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	.group	Dens	3.8871322	0.5032474	8	2.2801502	5.494114	2	1.6	1.4679405	0.5032474	8	-	3.074922	1	1.8	0.7292344	0.5032474	8	0.1390415	2.336216	1	2.2				0.8777476			2.4	1.2773622	0.5032474	8	-	2.884344	1					0.3296198		
	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	.group																																													
Dens	3.8871322	0.5032474	8	2.2801502	5.494114	2																																													
1.6	1.4679405	0.5032474	8	-	3.074922	1																																													
1.8	0.7292344	0.5032474	8	0.1390415	2.336216	1																																													
2.2				0.8777476																																															
2.4	1.2773622	0.5032474	8	-	2.884344	1																																													
				0.3296198																																															
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Organiques transformée	<pre>PlotNorOrgLourdSqrt&lt;ggplot(Analyse OrgLourdSqrt,aes(sample=.resid))+stat _qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Organiques Racine Carrée&gt; - Fractions lourdes") PlotNorOrgLourdSqrt</pre>																																																		

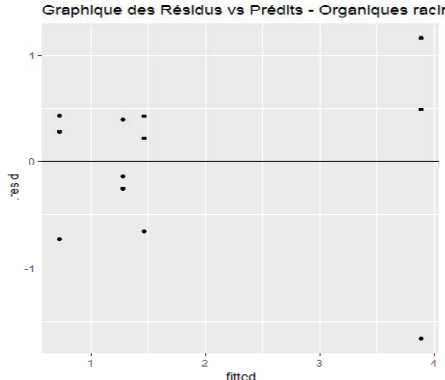
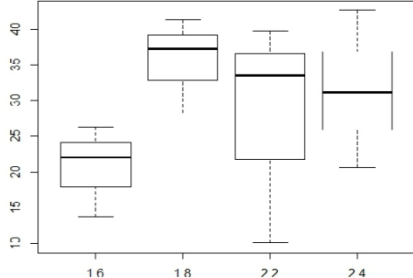
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Homogénéité des données	<pre> PlotHomOrgLourdSqrt&lt;- ggplot(AnalyseOrgLourdSqrt,aes(x=.fitted, y=.resid))+   ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Organiques racine Carrée - Fractions lourdes")+   geom_point()+   geom_hline(yintercept = 0) #Affichage du graphique PlotHomOrgLourdSqrt </pre>	

Tableau A.8. Fractions lourdes, particules de diatomées : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																		
Attacher la base de données	<i>attach("Stat_Lourdes")</i>	NA																		
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																		
Affichage des graphiques en boîtes pour Diatomées en fonction du facteur densité	<i>boxplot(Diat~Dens)</i>																			
Définition de la variable AnalyseDIAT contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Diatomées	<i>AnalyseDiat&lt;-aov(Diat~Dens)</i> <i>summary(AnalyseDiat)</i>	<table><tr><th></th><th>Df</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>359.9</td><td>120.0</td><td>1.067</td><td>0.416</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>899.1</td><td>112,4</td><td></td><td></td></tr></table>		Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)	Dens	3	359.9	120.0	1.067	0.416	Residuals	8	899.1	112,4		
	Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)															
Dens	3	359.9	120.0	1.067	0.416															
Residuals	8	899.1	112,4																	

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																																			
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Diatomées	shapiro.test(resid(AnalyseDiat)) Shapiro-Wilk normality test data: resid(AnalyseDiat)	W = 0.94501, p-value = 0.5656																																			
Test a posteriori de Tukey pour la variable Diatomées	TestApostDiat<- lsmeans(AnalyseDiat,~Dens) cld(TestApostDiat,alpha=0.05,adjust="tukey")	<table><tr><th>Dens</th><th>lsmean</th><th>SE</th><th>df</th><th>lower.CL</th><th>upper.CL</th><th>.group</th></tr><tr><td>1.6</td><td>20.67787</td><td>6.120613</td><td>8</td><td>1.133372</td><td>40.22236</td><td>1</td></tr><tr><td>1.8</td><td>35.57957</td><td>6.120613</td><td>8</td><td>16.035075</td><td>55.12406</td><td>1</td></tr><tr><td>2.2</td><td>27.72514</td><td>6.120613</td><td>8</td><td>8.180651</td><td>47.26964</td><td>1</td></tr><tr><td>2.4</td><td>31.42495</td><td>6.120613</td><td>8</td><td>11.880461</td><td>50.96945</td><td>1</td></tr></table> <p>Confidence level used: 0.95 Conf-level adjustment: sidak method for 4 estimates P value adjustment: tukey method for comparing a family of 4 estimates significancelevelused: alpha = 0.05</p>	Dens	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	.group	1.6	20.67787	6.120613	8	1.133372	40.22236	1	1.8	35.57957	6.120613	8	16.035075	55.12406	1	2.2	27.72514	6.120613	8	8.180651	47.26964	1	2.4	31.42495	6.120613	8	11.880461	50.96945	1
Dens	lsmean	SE	df	lower.CL	upper.CL	.group																															
1.6	20.67787	6.120613	8	1.133372	40.22236	1																															
1.8	35.57957	6.120613	8	16.035075	55.12406	1																															
2.2	27.72514	6.120613	8	8.180651	47.26964	1																															
2.4	31.42495	6.120613	8	11.880461	50.96945	1																															

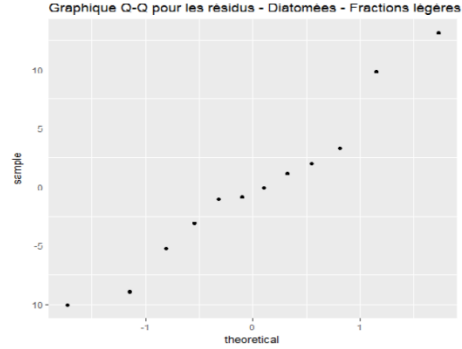
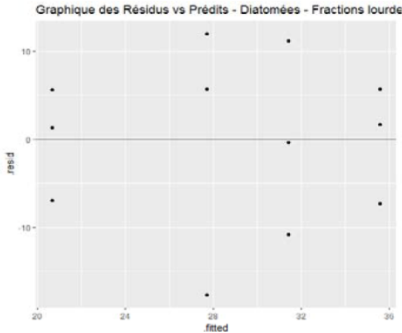
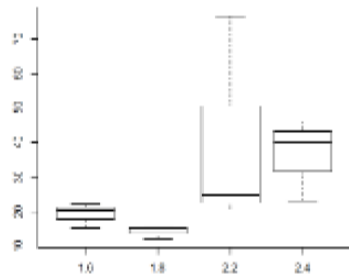
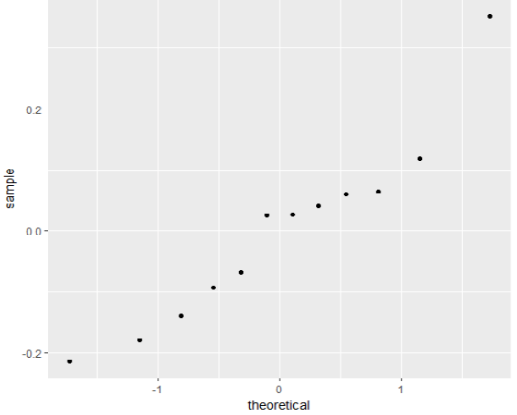
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Diatomées transformée	<pre> PlotNorDiatLourd&lt;- ggplot(AnalyseDiat,aes(sample=.resid)) +stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Diatomées - Fractions lourdes") #Affichage du graphique PlotNorDiatLeg </pre>	 <p>Graphique Q-Q pour les résidus - Diatomées - Fractions légères</p>
Homogénéité de la variance de la variable Diatomées	<pre> PlotHomDiat&lt;- ggplot(AnalyseDiat,aes(x=.fitted, y=.resid))+ ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Diatomées - Fractions lourdes")+ geom_point()+ geom_hline(yintercept = 0) #Affichage du graphique PlotHomDiat </pre>	 <p>Graphique des Résidus vs Prédits - Diatomées - Fractions lourde</p>

Tableau A.9. Fractions lourdes, particules minérales : Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																					
Attacher la base de données	<code>attach("Stat_Lourdes")</code>	NA																					
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<code>Dens&lt;-factor(Densite)</code>	NA																					
Affichage des graphiques en boîtes pour Minérales en fonction du facteur densité	<code>boxplot(Minerales~Dens)</code>																						
Définition de la variable AnalyseMin contenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Min	<code>AnalyseMin&lt;-aov(Minerales~Dens)</code> <code>summary(AnalyseMin)</code>	<table><thead><tr><th></th><th>Df</th><th>Sum Sq</th><th>Mean Sq</th><th>F</th><th>value</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>1494</td><td>497.9</td><td></td><td>1.767</td><td>0.231</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>2254</td><td>281.7</td><td></td><td></td><td></td></tr></tbody></table>		Df	Sum Sq	Mean Sq	F	value	Pr(>F)	Dens	3	1494	497.9		1.767	0.231	Residuals	8	2254	281.7			
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F	value	Pr(>F)																	
Dens	3	1494	497.9		1.767	0.231																	
Residuals	8	2254	281.7																				

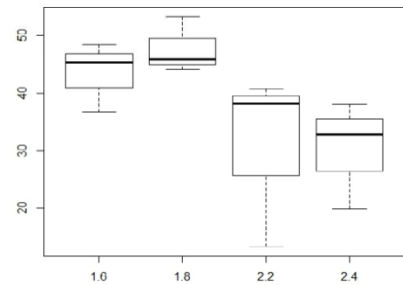


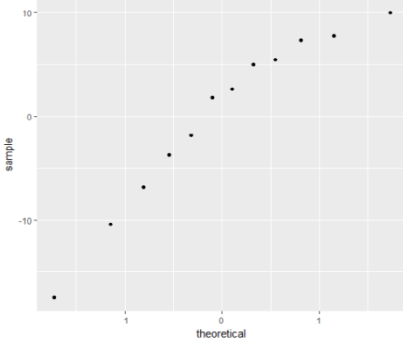
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																					
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Minérales	shapiro.test(resid(AnalyseMin)) Shapiro-Wilk normality test data: resid(AnalyseMin)	W = 0.87669, p-value = 0.0795																					
Transformation des valeurs pour la variable Minérales : Log10	MinLog<-log10(Minerales) str(MinLog)	num [1:12] 1.19 1.34 1.31 1.19 1.18 ...																					
Anova pour la variable MineralesLog	AnalyseMinLegLog<- aov(MinLog~Dens) summary(AnalyseMinLegLog)	<table><thead><tr><th></th><th>Df</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F</th><th>value</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>0.3351</td><td>0.11171</td><td></td><td>3.444</td><td>0.0719</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>0.2595</td><td>0.03243</td><td></td><td></td><td></td></tr></tbody></table> <p>Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1</p>		Df	SumSq	MeanSq	F	value	Pr(>F)	Dens	3	0.3351	0.11171		3.444	0.0719	Residuals	8	0.2595	0.03243			
	Df	SumSq	MeanSq	F	value	Pr(>F)																	
Dens	3	0.3351	0.11171		3.444	0.0719																	
Residuals	8	0.2595	0.03243																				

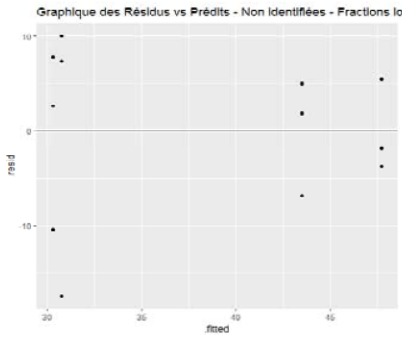
Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Minérales transformée en log10	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseMinLegLog)) Shapiro-Wilk normality test data: resid(AnalyseMinLegLog)</pre>	W = 0.93052, p-value = 0.3857
Vérification de la normalité	<pre>PlotNorMinLegLog&lt;- ggplot(AnalyseMinLegLog,aes(sample =.resid))+stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Minérales Log10 - Fractions lourdes") #Affichage du graphique</pre>	<p>Graphique Q-Q pour les résidus - Minérales Log10 - Fractions Ic</p> 

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de l'homogénéité de la variance	<pre> PlotHomMinLegLog&lt;- ggplot(AnalyseMinLegLog,aes(x=.fitted, y=.resid))+   ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Minérales Log10 - Fractions lourdes")+   geom_point()+   geom_hline(yintercept = 0) #Affichage du graphique PlotHomMinLegLog </pre>	<p>Graphique des Résidus vs Prédits - Minérales Log10 - Fractions lourdes</p>

Tableau A.10. Fractions lourdes, particules non identifiées: Liste d'opérations réalisées, le code R studio utilisé ainsi que les résultats bruts obtenus dans le logiciel R studio pour les statistiques du projet.

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)																		
Attacher la base de données	<i>attach("Stat_Lourdes")</i>	NA																		
Définition de la variable contenant le facteur Densité	<i>Dens&lt;-factor(Densite)</i>	NA																		
Affichage des graphiques en boîtes pour Non identifiables en fonction du facteur densité	<i>boxplot(NonId~Dens)</i>																			
Définition la variable AnalyseNonIdcontenant les résultats de l'ANOVA pour la variable Non identifiable	<i>AnalyseNonId&lt;-aov(NonId~Dens)</i> <i>summary(AnalyseNonId)</i>	<table><thead><tr><th></th><th>Df</th><th>SumSq</th><th>MeanSq</th><th>F</th><th>Pr(&gt;F)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Dens</td><td>3</td><td>709.0</td><td>236.34</td><td>2.508</td><td>0.133</td></tr><tr><td>Residuals</td><td>8</td><td>753.9</td><td>94.24</td><td></td><td></td></tr></tbody></table>		Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)	Dens	3	709.0	236.34	2.508	0.133	Residuals	8	753.9	94.24		
	Df	SumSq	MeanSq	F	Pr(>F)															
Dens	3	709.0	236.34	2.508	0.133															
Residuals	8	753.9	94.24																	

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de la normalité des valeurs pour la variable Non identifiables	<pre>shapiro.test(resid(AnalyseNonId)) Shapiro-Wilk normality test data: resid(AnalyseNonId)</pre>	W = 0.92985, p-value = 0.3786
Graphique des résidus et de l'homogénéité de la variance de la variable Non identifiables	<pre>PlotNorNonId&lt;- ggplot(AnalyseNonId,aes(sample=.resid ))+stat_qq()+ggtitle("Graphique Q-Q pour les résidus - Non identifiés- Fractions lourdes") #Affichage du graphique PlotNorNonId</pre>	<p>Graphique Q-Q pour les résidus - Non identifiés- Fractions lourdes</p> 

Opération	Code R	Résultats (s'il y a lieu)
Vérification de l'homogénéité de la variance	<pre> PlotHomNonId&lt;- ggplot(AnalyseNonId,aes(x=.fitted, y=.resid))+ ggtitle("Graphique des Résidus vs Prédits - Non identifiées - Fractions lourdes")+ geom_point()+ geom_hline(yintercept = 0) #Affichage du graphique PlotHomNonId </pre>	
Détacher la base de données du logiciel R Studio	<pre>detach(Stat_Lourdes)</pre>	NA